SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND VALENZISOMERISIERUNGEN VON 6-AZATRICYCLO[3.2.0.0^{2,4}]HEPTANEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

HEINZ-PETER WINGEN
aus Uerdingen a. Rh.

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0005

SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND VALENZISOMERISIERUNGEN VON 6-AZATRICYCLO[3.2.0.0^{2,4}]HEPTANEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

HEINZ-PETER WINGEN

aus Uerdingen a. Rh.

Düsseldorf 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. MARTIN

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. BRAUN

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1987

MEINEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin

danke ich für das wohlwollende Interesse, mit dem er die Ausführungen der vorliegenden Dissertation begleitet hat.

INHALTSVERZEICHNIS Seite

I.	EINLEITUNG	1
II.	PROBLEMSTELLUNG	10
III.	HAUPTTEIL	13
1.	Darstellung und Eigenschaften von Heterobicyclo(2.2.0)hexenen	13
1.1	Allgemeines	13
1.2	N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo-(2.2.0)hex-5-en (49)	13
1.3	2-Azabicyclo 2.2.0 hex-5-en-3-one 221, 222 und 223	21
2.	1,3-Dipolare Cycloaddition	32
2.1	Allgemeine Betrachtungen	32
2.2	Begriffsbestimmung	32
2.2.1	1,3-Dipole	32
2.2.2	Dipolarophile	34
2.2.3	1,3-Dipolare Cycloaddition	34
2.2.4	Grenzorbital-Methode	37
2.2.5	Regioselektivität 1,3-dipolarer Cycloadditionen	46
2.2.6	Cis-3,4-disubstituierte Cyclobutene als Dipolarophile	49
3.	Anwendung der Grenzorbital-Methode auf die Umsetzung von 2-Azabicyclo(2.2.0)-hexenen mit Diazoalkanen	52
3.1	Photoelektronenspektroskopie	52

3.2	Berechnung der Grenzorbitalwerte	54
3.3	PE-Spektren von Diazoalkanen	54
3.4	MO-theoretische Betrachtungen einiger Diazoalkane	55
3.5	Berechnete Strukturparameter von 2-Azabicyclo(2.2.0)hexenen	66
3.6	Grenzorbitale von 2-Azabicyclo(2.2.0)-hex-5-enen	79
3.6.1	Photoelektronenspektrum von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49)	79
3.6.2	Berechnete Grenzorbitale von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)-hex-5-en (49)	83
3.6.3	Photoelektronenspektren von 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-onen	86
3.6.4	Berechnete Grenzorbitale von 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-onen	89
3.7	Regiochemie der Diazoalkan-Addition an 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-Derivaten	93
3.7.1	Regioselektivitätsbetrachtungen am System N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo-(2.2.0)hex-5-en (49)/Diazoalkan	94
3.7.2	Regioselektivitätsbetrachtungen am System 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on/Diazoalkan	99
4.	Addition von Diazoalkanen an 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-ene	105
4.1	Darstellung und Eigenschaften von 3,7,8-Triaza- und 3,8,9-Triazatricyclo-($4.3.0.0^{2,5}$)nonen-3-carbonsäuremethylester	105

4.1.1	Versuch der Umsetzung von N-Methoxy-carbonyl-2-azabicyclo 2.2.0 hex-5-en (49) mit Diazomethan (355)	105
4.1.2	Addition von 2-Diazopropan an 49	106
4.1.3	Addition von Diphenyldiazomethan an 49	118
4.1.4	Addition von 9-Diazofluoren an 49	127
4.2	Darstellung und Eigenschaften von 3,7,8-Triaza- und 3,8,9-Triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)nonen-4-onen	131
4.2.1	Versuch der Umsetzung von 2-Azabicyclo-(2.2.0)hex-5-en-3-onen (221 - 223) mit Diazomethan	131
4.2.2	Umsetzung von 223 mit 2-Diazopropan	131
4.2.3	Addition von Diphenyldiazomethan an 223	137
4.2.4	Addition von 9-Diazofluoren an 223	141
4.2.5	Addition von Diphenyldiazomethan an 221	144
5.	Darstellung und Eigenschaften von 6-Azabicyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptanen	150
5.1	Cyclopropanierung von 49 und 221 - 223	150
5.2	Thermische und photochemische Stickstoffeliminierung aus den tricyclischen Pyrazolinen	163
5.2.1	Einleitende Bemerkungen	163
5.2.2	Zum Mechanismus der thermischen Stickstoffeliminierung	164
5.2.3	Thermolyse von 380 und 381	167
5.2.4	Thermolyse von 382 und 383	169
5.2.5	Thermolyse von 384 und 385	172
5.2.6	Thermolyse von 387, 388, 389 und 390/391	177

UNIV. LEIDEN BIBL.

5.2.7	Zum Mechanismus der photochemischen Stickstoffeliminierung aus Pyrazolinen	183
5.2.8	Photolyse von 380 und 381	187
5.2.9	Photolyse von 382, 383, 384 und 385	190
5.2.10	Photolyse von 386	191
5.2.11	Photolyse von 387, 388, 389 und 390/391	193
5.2.12	Mechanistische Betrachtungen	193
6.	Thermolyse von 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)-heptanen	197
6.1	Einleitende Bemerkungen	197
6.2.1	Thermolyse der 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)-heptan-6-carbonsäuremethylester 392, 419 und 445	198
6.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung der 2,5-Dihydro-1H-azepine 460, 461	
u	und 462	200
6.2.3	Thermolyse von 392 in Gegenwart von Furan	204
6.2.4	Thermolyse von 427	207
6.2.5	Mechanistische Betrachtungen der Isomerisierung 427 → 473	213
6.3.1	Thermolyse der Tricyclen 393, 394 und 395	214
6.3.2	Thermolyse der Tricyclen 428, 429 und 446	218
6.3.3	Mechanistische Betrachtungen	218
6.3.4	"Hochtemperaturthermolyse" von 393, 394 und 395	
6.3.5	Mechanistische Betrachtungen	222

7.	Dynamische NMR-Spektroskopie	222
7.1	Allgemeine Grundlagen	222
7.2	Temperaturphänomene in den ^{13}C-NMR-Spektren von 49, 248c, 374 und 392	227
7.2.1	N-Methoxycarbonyl-azetidin (248c)	227
7.2.2	N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)-hexan (374)	228
7.2.3	N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)-hex-5-en (49)	232
7.2.4	N-Methoxycarbonyl-6-azatricyclo-$(3.2.0.0^{2,4})$heptan (392)	233
7.2.5	Fehlerdiskussion	235
7.3	Dynamische Prozesse	236
7.3.1	Ringinversion im Azetidingerüst	236
7.3.2	Inversion am Azetidin-N-atom	237
7.3.3	Rotation um die O-CO - Bindung	238
7.3.4	Rotation um die N-CO - Bindung	239
7.4	Diskussion der Ergebnisse	241
IV.	ZUSAMMENFASSUNG	244
V.	EXPERIMENTELLER TEIL	250
VI.	ANHANG	316
VII.	LITERATURVERZEICHNIS	365

Folgende Abkürzungen finden im Text Verwendung:

ADM = Acetylendicarbonsäuredimethylester
COT = Cyclooctatetraen
DBN = 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en
DBU = 1,5-Diazabicyclo(5.4.0)undec-5-en
DMF = Dimethylformamid
DMSO = Dimethylsulfoxid
FMO = frontier molecular orbital
HOMO = highest occupied molecular orbital
IP = vertikales Ionisierungspotential
LAH = Lithiumaluminiumhydrid
LUMO = lowest unoccupied molecular orbital
MO = Molekülorbital
PE = Photoelektronen-
RT = Raumtemperatur
SHOMO = Sub-HOMO

In den Formelbildern und Schemata bedeuten

E = CO_2CH_3
Ph = Phenyl
i-Pr = isoPropyl
Ts = p-CH_3-C_6H_4-SO_2-

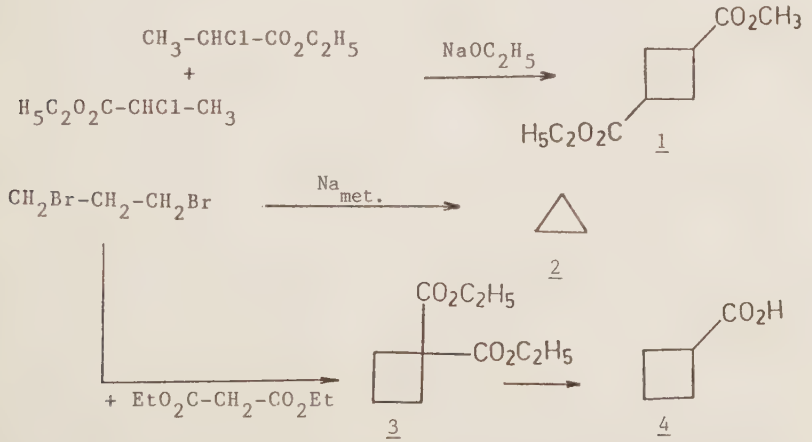
In den Tabellen zu den NMR-Spektren bedeuten

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett,
q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett,
sept = Septett, m = Multiplett

Der Buchstabe "b" vor der Bezeichnung der Signalstruktur gibt an, daß die Linien der Signalgruppe infolge Austausch oder nicht aufgelöster Kopplungen verbreitert vorliegen.

I. EINLEITUNG

Die 'Chemie der kleinen Ringe' stellt ein Forschungsgebiet dar, das sich mit drei- und viergliedrigen, carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen befaßt. Erste Syntheseversuche auf diesem Gebiet liegen gut 100 Jahre zurück. Waren die Bemühungen von V.MEYER um die Darstellung von Isopropylcyclopropan zunächst noch vergeblich [1], so konnten kurze Zeit später W.MARKOWNIKOFF und A.KRESTOWNIKOFF [2] von der erfolgreichen Synthese des Cyclobutan-1,3-dicarbonsäurediethylester 1 aus α-Chlorpropionsäureethylester in Gegenwart von Natriumethanolat (G1.1) berichten. In den beiden darauffolgenden Jahren wurden von A.FREUND [3] Cyclopropan 2 durch Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit metallischem Natrium (G1.2) sowie von W.A.PERKIN [4] die Cyclobutanderivate 3 und 4 erstmalig synthetisiert (G1.3).



Damit war die Geburtsstunde der Kleinringchemie eingeleitet und es folgte eine rasante Entwicklung dieses Zweiges der Chemie sowohl unter dem präperativen als auch unter dem theoretisch-mechanistischen Aspekt. Auch heute noch hat er offensichtlich nichts von seiner Attraktivität verloren, wie ein Blick in die aktuelle Fachliteratur belegt.

Die Gründe hierfür liegen wohl einerseits in den ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen. Schon früh wurden theoretische Vorstellu in dieser Hinsicht entwickelt [5,6,7,8,9,10,11,12,13], die den physikalischen und chemischen Eigenschaften kleiner Ringsysteme Rechnung tragen. In der erzwungenen Abweichung vom Tetraederwinkel sp^3-hybridisierter Ringatome liegt der Ursprung für die Spannungstheorie [14], jedoch vermögen noch weitere Faktoren zur Spannungsenergie beizutragen [15,16]:

a) Torsionsspannung ('PITZER-Spannung')
b) Bindungsverlängerung oder Bindungsverkürzung
c) Verdrillung von Doppelbindungen
d) elektrostatische Abstoßung geladener Spezies
e) andere nicht-bindende Wechselwirkungen (z.B. sterische Spannu

Die Spannungsenergie ist experimentell zugänglich und kann an Hand von Inkrementen abgeschätzt werden [17]. In einem aufwendigeren Verfahren ist es möglich, die Spannungsenergie durch Kraftfeldrechnungen vorherzusagen [18].

Abbildung 1 zeigt eine Auswahl von Drei- und Vierringverbindunge unter Angabe der jeweiligen Spannungsenergie (in kcal/mol).

28,3 [15]

2

54,5 [19]

5

65,5 [15]

6

27,4 [15]

7

30,6 [19]

8

57,3 [20]

9

67,9 [16]

10

134,2 [15]

11

50,7 [15]

12

55,7 [16]

13

74,55 [21]

14

79,45 [21]

15

113,51 [22]

16

157,0 [15]

17

Andererseits beeindruckt die auf dem ersten Blick überraschende, z.T. recht ausgeprägte thermische Stabilität einiger gespannter Systeme. Am Beispiel der Valenzisomerisierung von 12, 9 und 6 wird ein wichtiges, allgemeines Prinzip in der Chemie deutlich: Während Bicyclohexan 12 als Vertreter mit der geringsten Spannung bei thermischer Anregung recht schnell zum 1,5-Hexadien umlagert [26], erweisen sich die wesentlich gespannteren Verbindungen 9 und 6 als weitaus stabiler [23,24,25].

12 E_a = 36,0 kcal/mol [26] (4)

9 E_a = 46,6 kcal/mol [25]
E_a = 45,6 kcal/mol [26] (5)

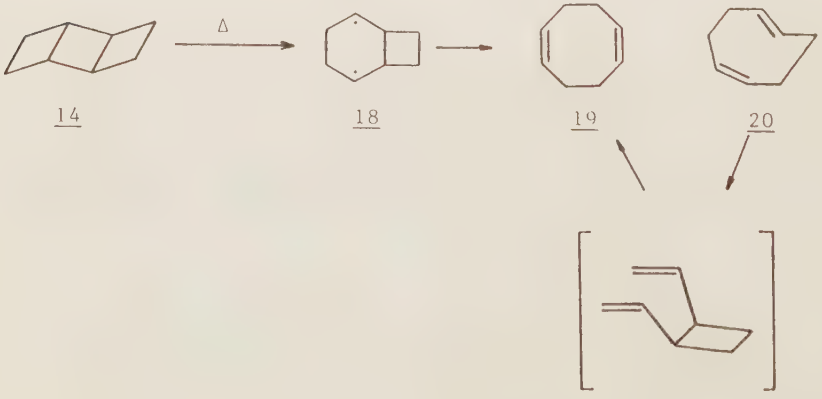
6 E_a = 40,58 kcal/mol [24] (6)

Die thermodynamische Stabilität einer Verbindung , die u.a. von der Spannungsenergie entscheidend mitbestimmt wird, steht nicht in direkter Relation zur Beständigkeit oder kinet. Stabilität dieser Verbindung. Die Energie des Übergangszustandes bestimmt die Aktivierungsenergie und damit die Geschwindigkeit einer

Reaktion und wird von Faktoren beeinflußt, die sich von denen, die für die thermodynamischen Stabilität wichtig sind, unterscheiden können.

Die präperative Zugänglichkeit und die relativ einfache Handhabbarkeit vieler gespannter Systeme spornte zur Synthese ungewöhnlicher Verbindungen an, wobei nicht zuletzt ästhetische Gesichtspunkte den Ausschlag für die Wahl der Zielmoleküle gaben. So finden drei der fünf klassischen 'Platonischen Körper' [27] ihre organisch-chemische Analogie in Form von Tetrahedran [28], Cuban [29] und Dodekahedran [30].

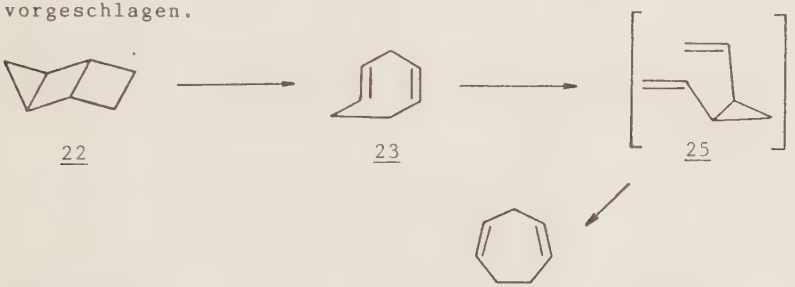
Die Diskussion um den Mechanismus der thermischen Valenzisomerisierung ist vom Gegensatz 'radikalischer' versus 'konzertierter' Reaktionsverlauf geprägt. Für die Umlagerung von anti-Tricyclo(4.2.0.$0^{2,5}$)octan 14 [31] wird beispielsweise ein diradikalisches Intermediat 18 postuliert [32,33,34,35,36] (G1.7), welches auf Grund seiner konformativen Flexibilität zum cis,cis-Cycloocta-1,5-dien 19 und cis,trans-Cycloocta-1,5-dien 20 isomerisiert. Letzteres soll unter den Thermolysebedingungen über cis-1,2-Divinylcyclobutan 21 zu 19 umlagern [32,37,38]. Der radikalische Bindungsbruch der σ-Brückenbindung im ersten Reaktionsschritt wird u.a. auch bei der Thermolyse von Bicyclo-(2.2.0)hexan 12 [39] (G1.4) und Bicyclo(2.1.0)pentan 9 [40] (G1.5) beobachtet.



14 18 19 20 (7)

21

W.R.ROTH und Mitarbeiter konnten nachweisen, daß die Ringerweiterung des zu 14 homologen anti-Tricyclo(3.2.0.$0^{2,5}$)heptans 22 [41] bevorzugt im Sinne einer thermisch erlaubten ($\sigma_s^2+\sigma_a^2$)-Reaktion verläuft (G1.8) [42]. Die Übergangszustände der synchronen und nichtsynchronen Reaktion unterscheiden sich um 4,9 kcal/mol. Das intermediär auftretende cis,trans-Cyclohepta-1,4-dien 23 läßt sich als Furanaddukt abfangen. Für die Isomerisierung 23 → 24 wird in Analogie zum homologen cis,trans-Cyclooctadien 20 eine doppelte Cope-Umlagerung über cis-Divinylcyclopropan 25 vorgeschlagen.

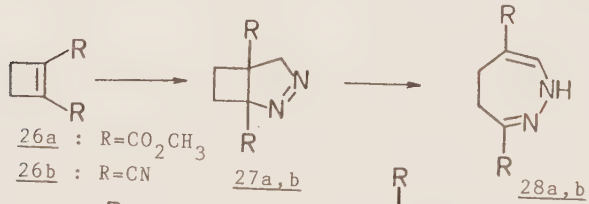


22 23 25 24 (8)

Gleichzeitig stellte die Kleinringchemie auch eine Herausforderung für den präperativ orientierten Chemiker dar. Sie erfuhr zum Beispiel durch die Cyclopropansynthesen von W.v.E.DOERING und A.K.HOFFMANN, die aus Chloroform mittels einer Base generiertes Dichlorcarben an Olefine addierten [43], sowie von H.E.SIMMONS und R.D.SMITH, welche Olefine mit Dijodmethan in Anwesenheit von kupferdotiertem Zink umsetzten [44,45], einen enormen Aufschwung. Zudem legten diese Arbeiten den Grundstein zur Carbenchemie, die in den darauffolgenden Jahren stetig wachsendes Interesse beanspruchte und dem Chemiker Einblick in die Natur dieser hochreaktiven Spezies verschaffte [46,47,48].

Das den Kleinringverbindungen innewohnende präperative Potential in Hinblick auf Synthesen pharmakologisch interessanter heterocyclischer Siebenring-Verbindungen fand erst in den sechziger Jahren Beachtung. [49]

Die Reaktivität aktivierter Cyclobutene gegenüber 1,3-Dipolen wurde erstmals von H.PRINZBACH und H.-D.MARTIN zur Darstellung von 4,5-Dihydro-1H-diazepinen genutzt [50,51]. Das bei der Umsetzung von 26 mit Diazomethan entstehende Δ^1-Pyrazolin 27 läßt sich leicht mit HCl (27a; R = CO_2CH_3) oder DMSO/Methanol bzw. Triethylamin (27b; R = CN) zu 28 isomerisieren.

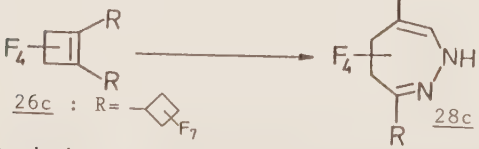


26a : R=CO_2CH_3
26b : R=CN

27a,b

28a,b

(9)



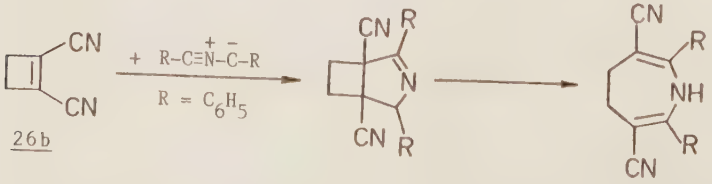
26c : R=

28c

(10)

Auch das ungewöhnliche Perfluorcyclobutenderivat 26c liefert auf diesem Wege mit Diazomethan das Diazepin 28c [52].

Bei der Wahl geeigneter 1,3-Dipole sollten aus Cyclobutenen grundsätzlich auch Dihydroazepine zugänglich sein. Die Realisierbarkeit dieses Verfahrens konnte demonstriert werden. Aus 1,2-Dicyanocyclobuten 26b entsteht nach Umsetzung mit dem Nitrilylid 29 (aus N-Benzylbenzimidchlorid und Triethylamin) der Bicyclus 30, der nach Erwärmen in Gegenwart von DBU in Methanol zu 31 isomerisiert [53].



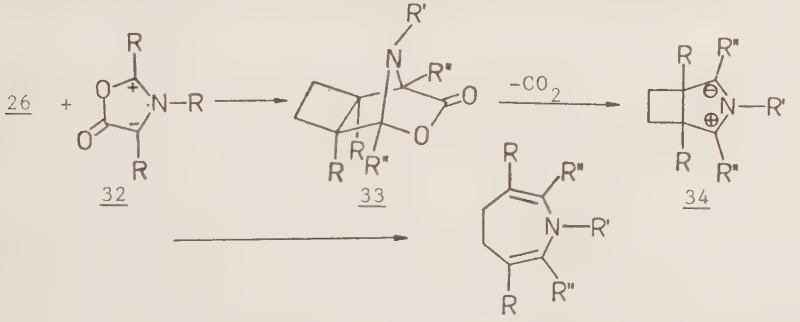
26b

30

31

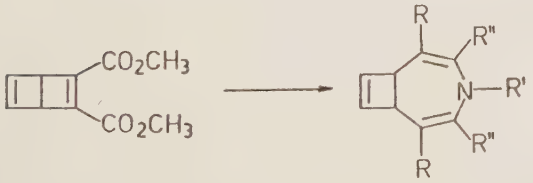
(11)

Eine alternative Route zur direkten Addition der stickstoffhaltigen Komponente nach dem Prinzip '4+3+7' wird durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktionsfolge beschrieben. Das Cycloaddukt aus 26 und dem Münchnon 32, 33, spaltet leicht CO_2 ab. Die resultierende, nicht isolierbare zwitterionische Zwischenstufe 34 ringöffnet zum 4,5-Dihydroazepin 35 [54,55,56], wobei den Substituenten R mit ihrer Fähigkeit der konjugativen Stabilisierung des Siebenringes entscheidende Bedeutung zukommt [54,55].



(12)

Dieses Verfahren läßt sich auch auf die Umsetzung des Dewarbenzolderivates 36 als Cyclobutenkomponente erfolgreich anwenden. Als Produkt resultiert das anellierte Dihydroazepin 37, das ein valenzisomeres 1H-Azonin darstellt [51].

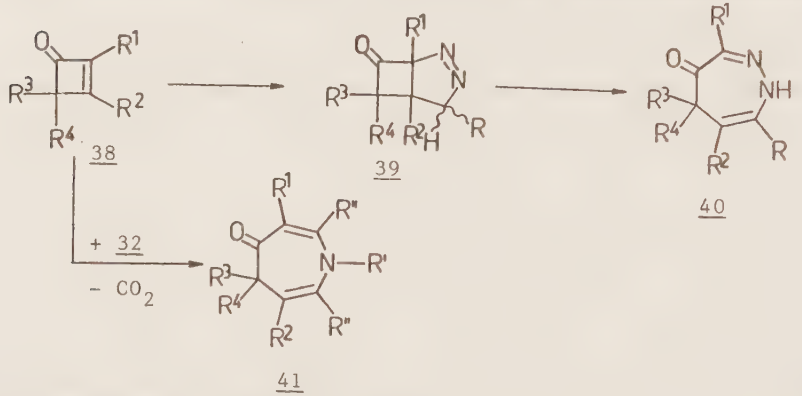


36 37 R = CO_2CH_3

(13)

Eine endocyclische Aktivierung erfährt die olefinische Doppelbindung in den Cyclobutenonen des Typs 38. Die Umsetzung mit

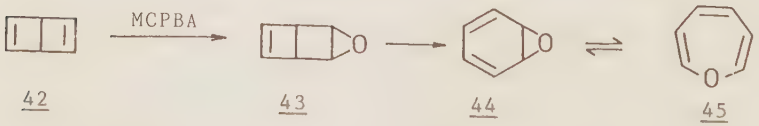
monosubstituierten Diazomethanen führt zu Pyrazolinen, die zu Dihydro-diazatroponen 40 isomerisieren [57,58]. Auch Münchnone und Sydnone addieren glatt an Cyclobutenonen und gestatten nach CO_2-Extrusion den Zugang zu Hetero- bzw. Bisheteroazepinonen [58,59]



(14)

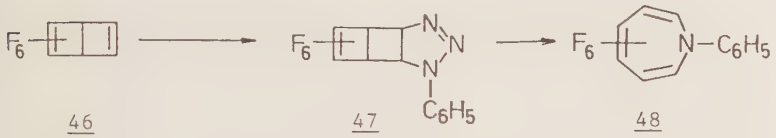
(15)

Ein weiteres, bislang noch wenig angewendetes Prinzip der Synthese mittlerer Ringe geht von anellierten Cyclobutenderivaten in Form des Bicyclo(2.2.0)hex-2-en-Gerüstes aus. Hier findet das Reaktionsschema '6+1→7' Anwendung. Die resultierenden Hetero-Tricycloheptane lassen sich entsprechend den Erfahrungen mit dem bereits vorgestellten Carbocyclus (s.S.5) zu Heterosiebenringen isomerisieren. Dieser Reaktionsweg wurde erstmals von E.E.v. TAMELEN und D.CARTY erfolgreich beschritten [59]. Epoxidierung von Dewarbenzol mit MCPBA liefert den Tricyclus 43, der thermisch oder photochemisch zum Oxepin 45 umlagert.



(16)

Erst in jüngster Zeit wurden weitere Beispiele in knappen Mitteilungen publiziert [61,62,63]. So spaltet das durch Addition von Phenylazid an Perfluordewarbenzol erzeugte Triazolin 47 thermisch N_2 ab. Als Produkt wird das 1H-Azepinderivat 48 erhalten [61,62].

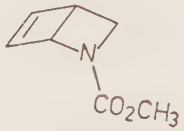


46 47 48 (17)

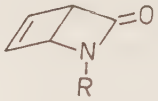
Mit den genannten Beispielen ist die präperative Nutzbarkeit kleiner, gespannter Ringsysteme zur Darstellung heterocyclischer Siebenringe bei Weitem nicht erschöpft. Unter diesem Aspekt ist eine zusammenfassende Literaturübersicht im Anhang I aufgeführt.

II. PROBLEMSTELLUNG

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und spektroskopische Charakterisierung bi- und tricyclischer Azetidinderivate mit dem Ziel, ausgehend von den 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-enen 49 und 221, 222 und 223, 2,5-Dihydroazepine darzustellen.

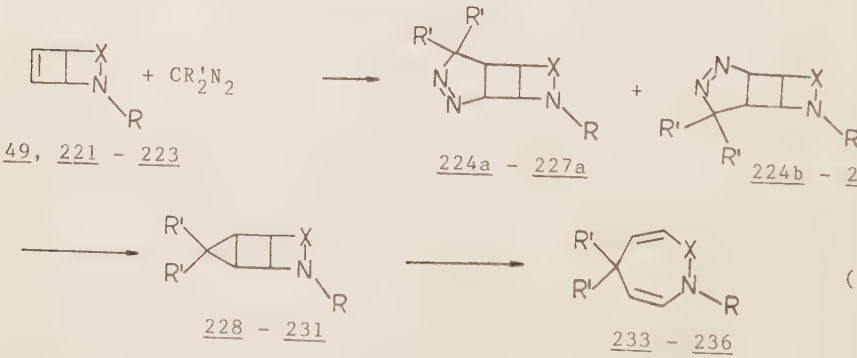


49



221 : R = H
222 : R = CH_3
223 : R = i-Pr

Durch 1,3-dipolare Cycloaddition ausgewählter Diazoalkane wurde die Darstellung der Pyrazoline 224 - 227 sowie, nach anschließender N_2-Eliminierung, der 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptane 228 - 231 angestrebt. Das thermische Verhalten dieser Tricyclen wird untersucht.



49, 221 - 223 + CR'_2N_2 → 224a - 227a + 224b - 227

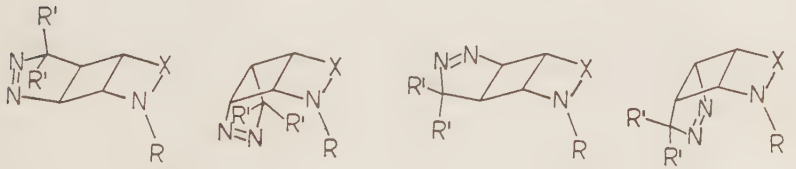
→ 228 - 231 → 233 - 236 (59)

221, 224, 228, 233 : X = CH_2, R = CO_2CH_3;
221 - 223, 225 - 227, 229 - 231, 234 - 236 : X = C=O, R = H, CH
i-Pr

Besonderes Augenmerk soll folgenden Punkten gewidmet sein:

1) Die Darstellung der 2-Azabicyclen 49 [260,261] sowie 221 [262,263], 222 [262,264,265] und 223 [262] ist literaturbekannt. Es wird der Versuch unternommen, die Synthesevorschriften zu reproduzieren und gegebenenfalls zu verbessern. Die Produkte sollen, soweit nicht bereits in der Literatur beschrieben, spektroskopisch identifiziert und charakterisiert werden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf ^{13}C-NMR-Daten, da für die hier interessierenden Bicyclen z.T. nur unvollständiges Datenmaterial vorliegt.

2) Die bei der Umsetzung mit Diazoalkanen zu erwartenden isomeren Cycloaddukte sollen mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert werden. Infolge der Symmetrie der Ausgangsverbindungen (Punktgruppe C_1) sind neben den jeweiligen Enantiomeren prinzipiell Regioisomere (hier indiziert mit a und b) und deren exo- bzw. endo-Isomere zu erwarten.



224a - 227a

exo endo

224b - 227b

exo endo

In den Fällen, in denen mehrere Isomere anfallen, wird eine Trennung versucht. An Hand der spektroskopischen Daten soll die Stereochemie der Pyrazoline eindeutig ermittelt werden.

3) Die Stereochemie der Diazomethanaddukte soll mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen gedeutet werden.

4) Die thermische oder photochemische Anregung der 1-Pyrazoline sollte grundsätzlich unter Stickstoffverlust zu den 2-Azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptanen führen, doch zeigen insbesondere

ringgespannte, polycyclische 1-Pyrazoline ein mitunter abweichendes Reaktionsverhalten [662,663,669]. Es ist daher zu prüfen, ob auf den genannten Wegen tricyclische Azetidine und Lactame des Typs 228 bzw. 229 - 231 zugänglich sind und ob andere Reaktionsprodukte nachgewiesen werden können.

5) Vorausgesetzt, die 6-Azatricycloheptane 228 - 232 sind in handhabbaren Mengen darzustellen, wird ihre thermische Ringerweiterung zu den Dihydroazepinen 233 - 236 angestrebt. Dabei ist die Frage zu klären, ob mittels geeigneter Abfangreagentien ähnlich wie im Fall des carbocyclischen Tricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-Systems Hinweise auf einen konzertierten Reaktionsmechanismus erhalten werden.

6) Auf Grund der gehinderten Rotation um die C-N - Bindung wird in den NMR-Spektren der anellierten Methoxycarbonylazetidine mit dynamischen Effekten gerechnet. Es soll gegebenfalls versucht werden, diese zu quantifizieren und am Beispiel geeigneter Derivate den Einfluß der Anellierung auf die Rotationsbarriere zu ermitteln.

III. HAUPTTEIL

1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HETEROBICYCLO(2.2.0)-HEXENEN

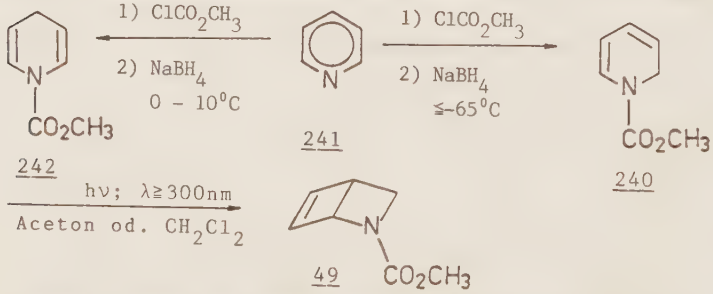
1.1 Allgemeines

Zu Beginn der 60-iger Jahre dieses Jahrhunderts wurde von E.E. VAN TAMELEN erstmals die Synthese eines Derivates des Bicyclo-(2.2.0)hexa-2,5-diens [267] sowie kurze Zeit später des unsubstituierten Grundkörpers ('Dewar-Benzol') [268] beschrieben. Trotz der nicht unerheblichen Ringspannung erweisen sich diese auch aus theoretischer Sicht interessanten Verbindungen als recht stabil, sodaß sie charakterisiert und ihr thermisches Verhalten untersucht werden konnte. Angesichts der ermutigenden Anfangserfolge setzte bald die Suche nach heterocyclischen Analoga ein. Bis heute liegt eine überschaubare Anzahl synthetisierter Heterobicyclo(2.2.0) hexene und ihrer hydrierter Derivate vor. Im Folgenden sollen die Synthesen und Eigenschaften der im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden 2-Azabicyclo(2.2.0)-hex-5-ene 49 bzw. 221 - 223 vorgestellt werden. Eine Literaturübersicht über weitere Hetero(2.2.0)hexene findet sich im Anhang II.

1.2 N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49)

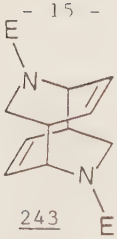
Die Titelverbindung wurde von F.W.FOWLER durch Bestrahlung von N-Methoxycarbonyl-1,2-dihydropyridin 240 in Methylenchlorid (5-proz. Lösung) [260] oder in Aceton (4-proz. Lösung) [261] dargestellt. Die Autoren geben,nach Chromatographie (Al_2O_3; Ether-Pentan 1:4) und Kugelrohrdestillation,eine Ausbeute von 50% an. Es gelang jedoch nicht, diese Werte zu reproduzieren. Insbesondere bei der chromatographischen Aufarbeitung stellten sich größere Verluste ein. Statt dessen wurde hierauf verzichtet und das nach der Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe; Duran-Filter) anfallende Rohprodukt, eine rotbraune viskose Flüssigkeit, einer Vakuumdestillation V2

unterzogen. Auf diese Weise gelingt es, Ausbeuten von ∿20 - 25% zu erzielen. Die Darstellung des 1,2-Dihydropyridins 240 erfolgt durch Umsetzung einer Pyridin/$NaBH_4$/Methanol-Suspension mit Chlorameisensäuremethylester (in Ether gelöst) bei tiefen Temperaturen (≤-69°C) [260]. Läßt man die exotherme Reaktion bei höheren Temperaturen stattfinden, so ist in zunehmendem Maße mit der Bildung des thermodynamisch stabileren 1,4-Dihydropyridinderivats 242 zu rechnen. Es erwies sich allerdings als zweckmäßig, bei der Reaktionsführung Temperaturen von ≃-65°C einzuhalten. Kühlt man die Pyridin/$NaBH_4$/Methanol-Suspension zu tief ab (≤-70°C), so kommt es gelegentlich vor, daß beim Zutropfen der Chlorameisensäuremethylester-Lösung die Reaktion schlecht oder überhaupt nicht anspringt und dann plötzlich mit zeitlicher Verzögerung außer Kontrolle gerät. Es sollte weiterhin darauf geachtet werden, daß das Natriumboranat möglichst feinkörnig vorliegt und die Reaktionsmischung während des Zutropfens intensiv gerührt wird.



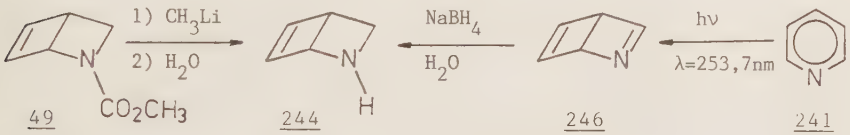
(60)

49 stellt eine farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch dar. Sie nimmt beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur schnell, bei -10°C erst allmählich eine gelbliche Färbung an, ohne daß sich im ^{1}H-NMR-Spektrum Zersetzungs- oder Umlagerungsprodukte zeigen. Aus dem hochviskosen Destillationsrückstand kristallisiert nach Zugabe von Aceton allmählich ein Feststoff aus, bei dem es sich wahrscheinlich um das(4+4)-Dimere handelt.



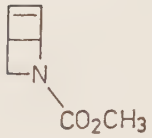
243

Durch Umsetzung von 49 mit Methyllithium in THF bei -15°C und anschließender Hydrolyse ist das unsubstituierte Derivat 244 zugänglich [269]. Eine früher publizierte Methode zur Synthese des unsubstituierten 2-Azatricyclo(2.2.0)hex-5-ens durch Bestrahlung (λ = 253,7 nm) von Pyridin in wässriger $NaBH_4$-Lösung [270] erwies sich für präparative Zwecke als ungeeignet.

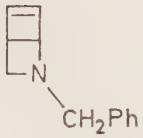


49 244 246 241 (61)

Die Thermolyse des N-Carbomethoxy-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-ens bei 120°C in Lösung bzw. bei 300°C in der Gasphase ergibt in Umkehr zur photochemischen Darstellung das 1,2-Dihydropyridin-Derivat [269]. Die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [271] erlaubte, konrotatorische Öffnung des Cyclobutenringes erscheint hier aus geometrischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich, da sie zu einem hochgespannten cis,trans-Cyclohexadien-Gerüst führen würde. Vielmehr sollte der verbotene disrotatorische, konzertierte Ringöffnungsprozeß oder eine unter homolytischer oder heterolytischer Bindungsspaltung eingeleitete Isomerisierung für die hohe thermische Stabilität (E_a = 32,0 kcal/mol [261,269]) verantwortlich sein. Im N-Benzylderivat 245 vermag das Stickstoff-'lone-pair' nach Ansicht der Autoren den Übergangszustand eines nicht-konzertierten Ringöffnungsprozesses effektiver zu stabilisieren, was sich in der um 1,4 kcal/mol niedrigeren Aktivierungsenergie ausdrückt [269].



49



245

247

Verb.		E_a (kcal/mol)	lg A (s^{-1})	Lit.
49	(Lösung)	32,0	12,81	261,26
245	(Lösung)	30,6	13,29	261
247	(Lösung)	31,7	13,6	272
	(Gasphase)	31,9 ± 0,2	13,28	273
	(Gasphase)	32,95 ± 0,09	13,87 ± 0,04	274

Eine Gegnüberstellung der Aktivierungsparameter von 49 und dem carbocyclischen Analogon 247 belegt den relativ kleinen Einfluß der Carbamat-Gruppe im Vergleich zur Methylengruppierung auf den Ringerweiterungsprozeß. Nur der geringfügig niedrigere Häufigkeitsfaktor (präexponentielle Faktor) läßt einen geordneteren Übergangszustand bei der Umlagerung von 49 erahnen.

^{13}C-NMR-Daten von 49 sind bislang nicht publiziert worden. Lediglich die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale von 244 und 245 sind ohne Zuordnung in der Literatur aufgelistet [261]. Tabelle 4 fast die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen ^{13}C-NMR-Daten des Carbamats 49 zusammen und versucht an Hand der dort getroffenen Zuordnung der Signale eine Interpretation der δ-Werte für die Kohlenstoffatome in 244.

	δ(ppm) ($^1J_{CH}$(Hz))	
	R = H	R = CO_2CH_3 **)
C1	46,2 ?	65,5 (170)
C3	43,1 ?	49,7 (151)
C4	16,3 ?	38,4 (162)
C5	143,0	143,1 (173)
C6	140,5	140,4 (175)
C=O	-	157,4 (-)
OCH_3	-	52,0 (147)

*) 261) ohne Angabe der $^1J_{CH}$-Kopplungskonstanten und Zuordnung

**) diese Arbeit

Tabelle 4

Im ^1H-^{13}C-entkoppelten NMR-Spektrum (Abb. 3), aufgenommen bei ∿ 30°C, fällt auf dem ersten Blick die Verbreiterung der Signale bei δ = 49,7 ppm, δ = 65,5 ppm und δ = 140,4 ppm auf, die bei Erhöhung der Meßtemperatur (65°C; s. Abb.4) in scharfe Linien

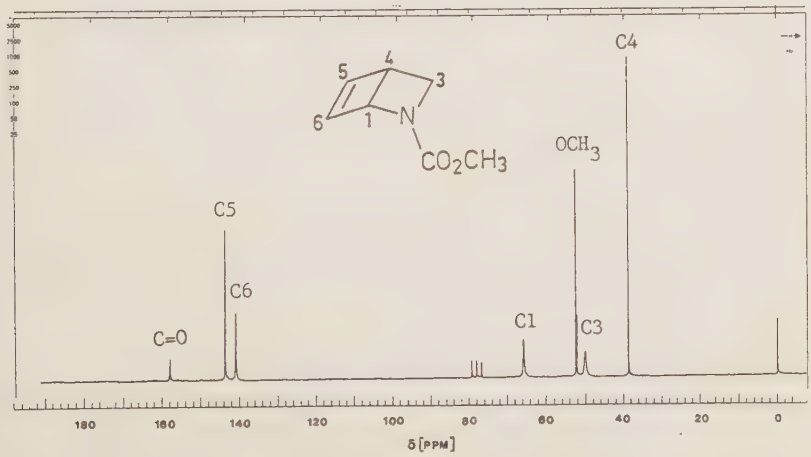


Abb. 3 : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 49 (breitbandentkoppelt; $CDCl_3$; +30°C)

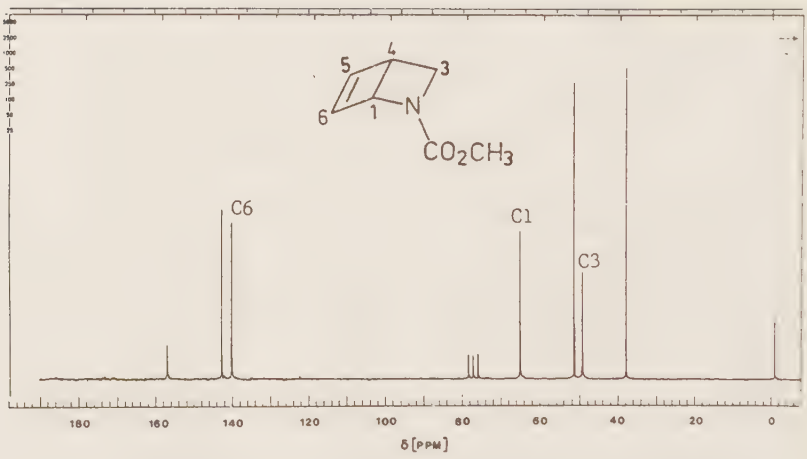


Abb. 4 : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 49 (breitbandentkoppelt; $CDCl_3$; +65°C)

übergehen. Als Ursache für dieses Temperaturphänomen dürften die Inversion des Azetidinringes und/oder Rotation um die N-CO-Bindung zu diskutieren sein. Auf eine genauere Untersuchung des beobachteten dynamischen Effektes wird an anderer Stelle dieser Arbeit eingegangen.

Die Brückenkopf-Kohlenstoffatome C1 und C4 können unschwer im ^{1}H-^{13}C-gekoppelten Spektrum als Dubletts bei δ = 65,5 ppm und δ = 38,4 ppm erkannt werden. Aufgrund des induktiven Effektes des in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen N-Atoms kann dem Signal bei tieferem Feld das Kohlenstoffatom in Position 1 zugeordnet werden. Das Signal des olefinischen Kohlenstoffatoms in Position 6 ist geringfügig hochfeldverschoben. Die Ursache hierfür dürfte ebenfalls in der Carbamat-Gruppierung, die zu einer

alternierenden Polarisierung der Ring-C-Atome führt, zu suchen sein. Die Resonanzen von C4 und C5 zeigen deutlich Feinstruktur, doch sind infolge ihrer höheren Ordnung nicht alle $^{2}J_{CH}$- und $^{3}J_{CH}$-Kopplungen ohne Simulation zu ermitteln. Unter der Annahme erster Ordnung kann näherungsweise für C4 eine $^{3}J_{CH}$-Kopplung mit dem olefinischen Proton an C6 von ∿ 13,5 Hz abgeschätzt werden. Ein Wert dieser Größenordnung ist typisch für eine transoide C-H-Wechselwirkung (Diederwinkel = 180°) über 3 Bindungen hinweg ($^{3}J^{tr}_{C3/H1}$(Propen) = 13,65 [275]; $^{3}J^{tr}_{C3/H1}$(Cyclobuten) = 13,18 Hz [275]).

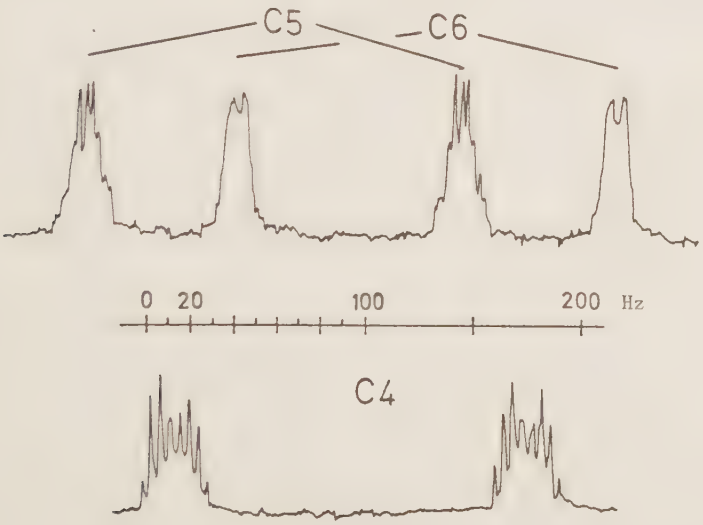
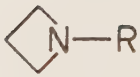


Abb. 5 : Ausschnitte des ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 49 (25,2 MHz; $CDCl_3$; 30°C; TMS): C5 und C6 (oben), C4 (unten)

Das Signal bei δ = 16,3 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum des unsubstituierten Bicyclus 244 [261] erscheint ungewöhnlich hochfeldverschoben und muß daher dem Kohlenstoffatom C4 zugeordnet werden. Um den Einfluß der Carbamat-Gruppe auf die chemische Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffatoms zu untersuchen, wurde das monocyclische N-Carbomethoxy-azetidin 248c dargestellt [277] und ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen. Im Vergleich mit dem unsubstituierten Grundkörper 248a (R = H) und dem N-Methyl-Derivat 248b erkennt man in der Substituentenreihenfolge R = H → CH_3 → CO_2CH_3 eine zunehmende Hochfeldverschiebung des β-Kohlenstoffatoms, die auf den bereits angesprochenen Polarisierungseffekt zurückzuführen ist (Tabelle 5).



248

		δ (ppm)		
	R	C2	C3	Lit.
a	H	48,1	19,0	276
		47,2	21,2	279
		48,1	22,1	280
b	CH_3	57,7	17,5	276
		57,3	17,5	281
c	CO_2CH_3	49,6 *)	16,0 *)	diese Arbei

*) 25,2 MHz; $CDCl_3$/TMS; +65°C

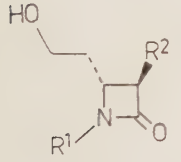
V4

Tabelle 5

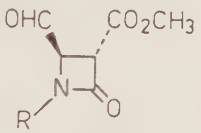
Beim Ersatz der Carbomethoxy-Gruppe in 49 durch ein Wasserstoffatom sollte demnach für C4 in 244 ein Signal zumindest in der Gegend von δ ∿ 38 ppm zu erwarten sein. Eine chemische Verschiebun von δ = 16,3 ppm entspräche größenordnungsmäßig dem β-C-Atom in monocyclischen Azetidinen. Der zusätzliche Einfluß der benachbarten Doppelbindung in den cyclobutenanellierten Derivaten sowie der durch geometrische Restriktion bedingten Hybridisierung der Brückenkopf-C-Atome sollten zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung führen (zum Vergleich: δ(Cyclobutan) = 22,4 ppm [278] δ (C3; Cyclobuten) = 31,4 ppm [304]).

1.3 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-one 221, 222 und 223

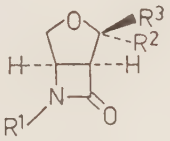
Die Chemie der 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-one (sogenannte 'Photopyridone'; s.u.) wird insbesondere in der letzten Zeit intensiv bearbeitet. Dabei steht die Reaktivität der Doppelbindung des Cyclobuten-Fragmentes im Blickpunkt, welche die Synthese monocyclischer und bicyclischer β-Lactame wie z.B. 249 [282], 250 [283] oder 251 [265] als Verwandte bzw. potentielle Vorstufen der antibiotisch wirksamen Penicilline 252 oder Carbapeneme 253 gestattet. Es erweist sich von Vorteil, daß die Stereochemie an den C3- und C4-Kohlenstoffatomen der monocyclischen Lactame durch die Geometrie des Photopyridons vorgegeben bzw. auf definiertem Wege beeinflußbar ist (vgl. 249 und 250).



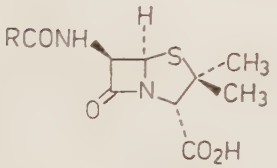
249



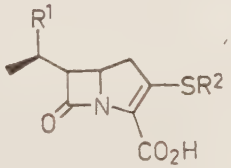
250



251



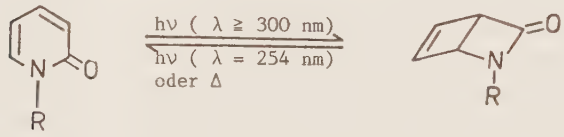
252



253

Die Darstellung der 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-one erfolgt ebenfalls durch intramolekulare Photocyclisierung und wurde erstmals von E.J.COREY und J.STREITH realisiert [264]. Bei der Bestrahlung von N-Methyl-pyridon 254 in Ether (1,7g/l) entsteht in 20-proz. Ausbeute das N-Methyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-2-on 222. Der unsubstituierte Grundkörper 221 konnte acht Jahre später dargestellt und beschrieben werden [262]. Der Umfang der bis heute

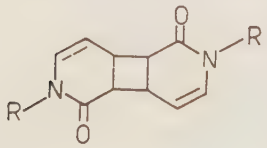
publizierten Synthesen von Photopyridonderivaten ist infolge des großen Interesses, welches dieser Substanzklasse entgegengebracht wird, nicht unbeträchtlich [262,263,265,282,283,284,285,286,287,288,289,290].



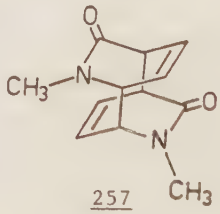
(62)

254	R = H	221
255	R = CH_3	222
256	R = i-Pr	223

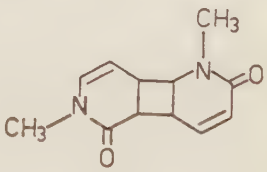
Für die intramolekulare Photocyclisierung wurde der erste angeregte Singulett-Zustand nachgewiesen [285]. Die Ausbeuten an 2-Azabicyclo(2.2.0)hexenon variieren je nach Konzentration der zu bestrahlenden Lösung, Lösungsmittel und Art der Substituenten des 2-Pyridons stark. Ursache hierfür ist die konkurrierende Bildung der (4+4)-Dimeren wie zum Beispiel 257. Die Struktur dieser Verbindungen ist seit den frühen 60-iger Jahren Gegenstand der Untersuchung. Ein erster Vorschlag geht auf E.C.TAYLOR und W.W.PAUDLER zurück, die aufgrund von UV-Spektren, Dipolmoment-Messungen, Thermolysedaten sowie Hydrierungs- und Epoxydierungsexperimenten das (2+2)-Photodimere 258 postulierten [291]. Wenig später wurde dieser Strukturvorschlag von zwei getrennten Arbeitsgruppen um W.A.AYER [292] und L.A.PAQUETTE [293] verworfen und nach Auswertung von NMR-Daten zugunsten des Dimeren 257 revidiert. M.LAING war es vorbehalten, diese Ergebnisse kristallographisch zu untermauern [294].



258

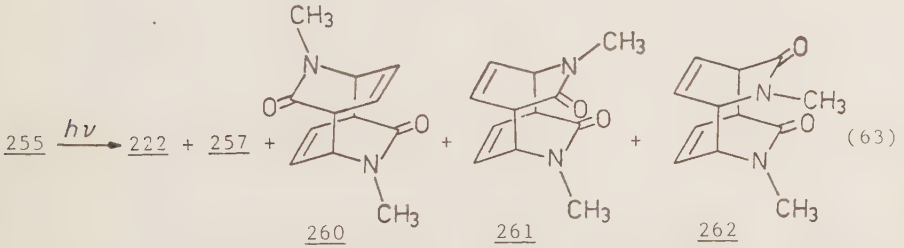


257

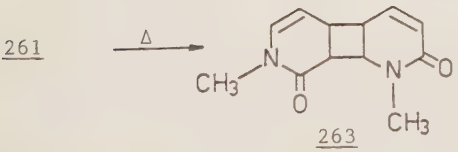


259

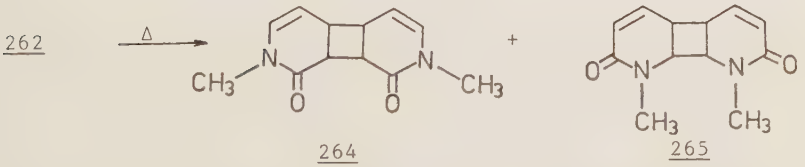
G.S.HAMMOND und L.J.SHARP konten nach Bestrahlung von N-Methyl-2-pyridon neben 257 zwei weitere photodimere Pyridone isolieren, von denen sie dem einen die Struktur 259 zuwiesen, das andere jedoch nicht identifizieren konnten [295]. Im Arbeitskreis Y.NAKAMURA wurde gezeigt, daß bei der Bestrahlung von 255 sowohl in Substanz als auch in H_2O neben dem trans-anti-Dimeren *) 257 ebenfalls die isomeren(4+4)-Dimeren 260, 261 und 262 entstehen [296]. Während sich 257 und 260 als thermisch stabil erweisen, unterliegen die cis-Isomeren in siedendem Chloroform einer Cope-Umlagerung zu den Verbindungen 263, 264 und 265.



(63)



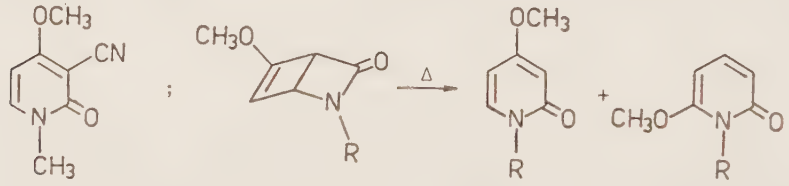
(64)



(65)

*) Die Bezeichnungen 'cis/trans' beziehen sich hier auf die relative Lage der Doppelbindungen, 'syn/anti' beziehen sich auf die relative Lage der C=O- bzw. N-R-Gruppe.

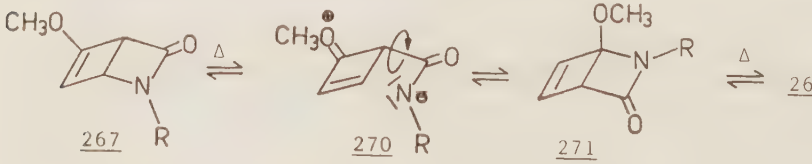
Bemerkenswerterweise können bei der Photoisomerisierung von 4-Methoxy-2-pyridonen wie z. B. 3-Cyano-4-methoxy-1-methyl-2-pyridon ('Recinin') 266 keine Dimeren gefunden werden [262,285,286]. In diesen Fällen wird ausschließlich das entsprechende Photopyridon in hohen Ausbeuten isoliert. Der Grund hierfür wird in der sterischen Beanspruchung sowie in der elektrostatischen Abstoßung bei der Annäherung der beiden Moleküle zu suchen sein. Solvatationseffekte dürften dafür verantwortlich sein, daß bei der Bestrahlung in nicht-wässrigen Medien anti-Dimere bevorzugt gebildet werden [296].



(66)

266 267 268 269

Photopyridone sind thermisch stabil bei Raumtemperatur und darunter. Erhitzen oberhalb ∿ 100°C sowie Bestrahlung bei λ = 254 nm führt im Allgemeinen zur Rückbildung der Pyridone (N-Methyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on : $\Delta H^{\neq}$ = 33,2 kcal/mol; lg A = 14,0 [262]). Auch hier stellen Methoxy-Derivate Ausnahmen dar. Bei der Thermolyse von 5-Methoxy-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on 267 fällt neben dem erwarteten 4-Alkoxy-2-pyridon 268 das 6-substituierte Pyridon an [286]. Die Produktverteilung ist abhängig von der Lösungsmittelpolarität: Mit steigender Polarität des Lösungsmittels erhöhen sich die Anteile an 6-Methoxy-2-pyridon. Die Autoren postulieren für die thermische Ringerweiterung eine zwitterionische Zwischenstufe 270 gemäß Gleichung 67.

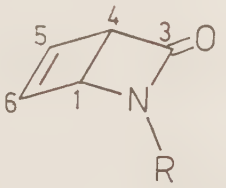


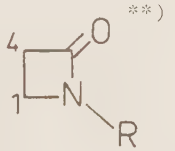
(67)

267 270 271 269

Die für diese Arbeit benötigten 2-Azabicyclo[2.2.0]hexenone wurden in Anlehnung an Lit. [262] dargestellt. Die Ausbeuten an Photopyridon bewegten sich dabei in den dort genannten Größenordnungen. V5 V6 V7

Die ^{1}H-NMR-Daten der Dewar-Pyridone 221 [263] und 223 [264] sind literaturbekannt. Tabelle 6 gibt zusammenfassend die chemischen Verschiebungen der Protonen in den genannten Verbindungen wieder. Das Protonenresonanzspektrum von 223 wurde im Zuge dieser Arbeit aufgenommen (Abb. 5). Die in der Tabelle 5 getroffene Zuordnung orientiert sich am Vergleich mit den Bicyclen 221 und 222 sowie den β-Lactamen 279 [305] und 280 [306].





δ (ppm)

	221 [263] (R = H)	222 [264] (R = CH_3)	223 *) (R = i-Pr)	279 [305] (R = H)	280 [306] (R = CH_3)
H1	4,44	4,38	4,33	3,42	3,20
H4	4,15	4,18	4,15	3,08	2,82
H5	6,54	6,71	6,63	–	–
H6	6,64			–	–
N-R	∿ 6,7(N-H)	2,82(CH_3)	1,18(CH_3) 1,19(CH_3) 3,30(CH)	7,0(N-H)	2,75(CH_3)

*) diese Arbeit

**) die Nummerierung ist aus Übersichtlichkeitsgründen der der Bicyclen angepasst

Tabelle 6

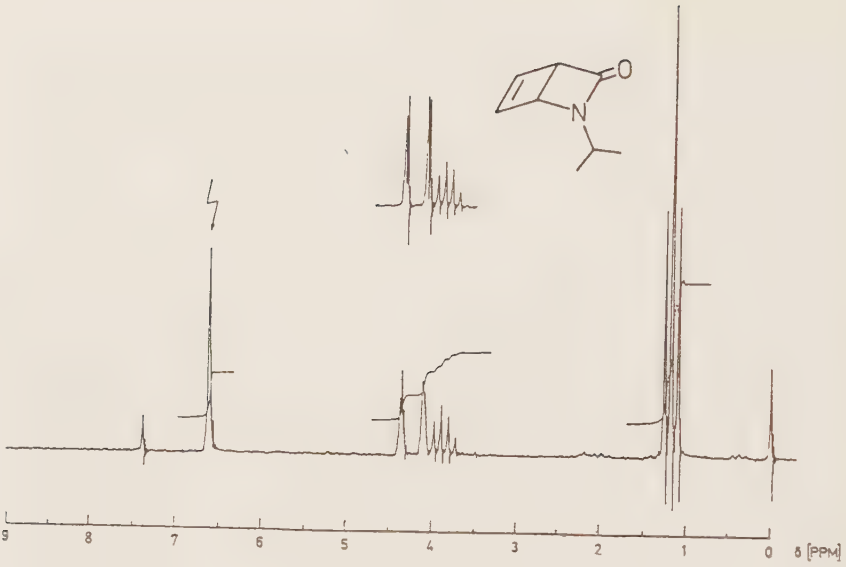
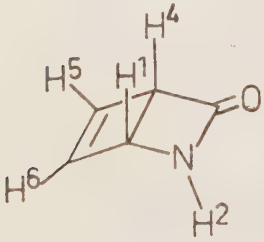


Abb. 5 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 223 ($CDCl_3$; Teilspektrum: selektive Entkopplung bei 6,63 ppm (H5, H6))

Durch selektive Entkopplung konnte die vicinale $^3J_{1,4}$-Kopplung zu 2,3 Hz (Lit.: 2,2 Hz [262]) bestimmt werden. Alle übrigen Kopplungen ($J_{1,5}$, $J_{1,6}$, $J_{4,5}$, $J_{4,6}$, $J_{5,6}$) werden in der Literatur mit ≈ 1 Hz angegeben [262]. Eine detaillierte Analyse des ^{1}H-NMR-Spektrums vom Grundkörper 221 wurde von W.L.DILLING et al. vorgenommen.



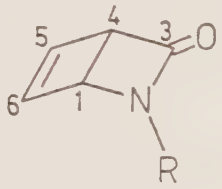
$^3J_{1,2}$ = 0,5 Hz; $^3J_{1,4}$ = 2,2 Hz; $^3J_{1,6}$ = 2,7 Hz

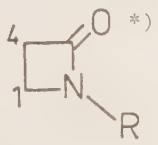
$^4J_{2,4}$ = 1,1 Hz; $^4J_{2,6}$ = 0,8 Hz

$^3J_{4,5}$ = 1,1 Hz; $^4J_{4,6}$ = 1,1 Hz

$^3J_{5,6}$ = 2,6 Hz

Die ^{13}C-NMR-Daten der Photopyridone 221, 222 und 223 sind in der Literatur noch nicht veröffentlicht worden. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen und sind in Tabelle 7 aufgelistet.





δ (ppm) ($^{1}J_{CH}$ (Hz))

	221 (R = H)	222 (R = CH_3)	223 (R = i-Pr)	279 [279] (R = H)
C1	50,8(176)	55,0(173)	51,8(172)	35,2
C3	172,6(-)	169,9(-)	168,7(-)	169,6
C4	59,1(163)	58,1(163)	56,4(161)	38,3
C5	142,7(177)	140,6(178)	141,8(180)	-
C6	140,0(179)	140,3(180)	139,1(178)	-
N-R	-	30,3(138;CH_3)	19,5(127;CH_3)	-
			20,6(127;CH_3)	
			44,1(138;CH)	

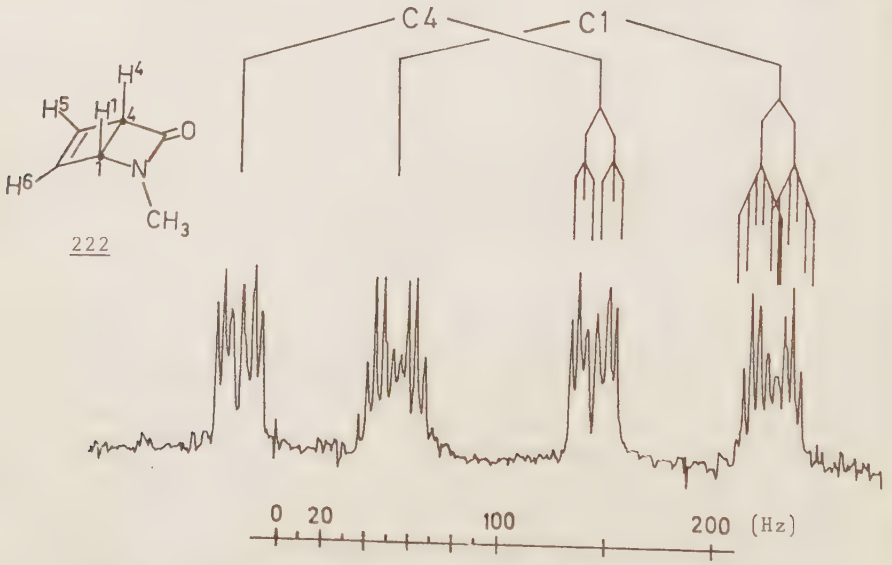
*) die Nummerierung ist aus Übersichtlichkeitsgründen der der Bicyclen angepasst

Tabelle 7

Die Zuordnung der Brückenkopf-C-Atome erfolgte mittels selektiver Entkopplungsexperimente. Es zeigt sich dabei, daß jeweils das C1-Atom hochfeld-, das C4-Atom tieffeld-verschoben erscheint. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem ^{13}C-NMR-Spektrum des monocyclischen β-Lactams 279 [279] (s. Tabelle 7). Ein weiteres Zuordnungskriterium läßt sich aus den Feinstrukturen der Signale abgeleiten. Obgleich es sich dabei um Aufspaltungen höherer Ordnung handelt, kann das Hochfeldsignal im N-Methyl-Derivat 222

näherungsweise als 'Dublett von Sextett' interpretiert werden (Abb. 6). Die große Kopplungskonstante entspricht wiederum der $^{3}J_{C1,H5}$-Kopplung und beträgt ∿ 15 Hz. Die kleineren $^{2}J_{C1,H4}$-, $^{2}J_{C1,H6}$- und $^{3}J_{C1,H(R)}$-Werte sind annähernd von gleichem Betrag (∿ 3 - 4 Hz; zum Vergleich: Cyclobuten - $^{2}J_{C3,H2}$ = 5,03 Hz, $^{2}J_{C3,H4}$ = -4,4 Hz [275]). Da ^{4}J-Kopplungen über N-Atome in dieser Größenordnung als unwahrscheinlich betrachtet werden können [307], muß das Hochfeldsignal dem Kohlenstoffatom in Position 1 zugeordnet werden. Wie erwartet, weist das entsprechende Signal in 223 eine 'dq'-Feinstruktur auf.

Das Kohlenstoffatom in Position 4 zeigt in den N-alkylierten Derivaten folgerichtig eine 'dt'-Aufspaltung ($^{3}J_{C4,H6}$ ∿ 14 Hz, $^{2}J_{C4,H1}$ ∿ $^{2}J_{C4,H5}$ ∿ 3 Hz). Auch hier handelt es sich um Resonanzen höherer Ordnung. Im unsubstitutierten Dewar-Pyridon 221 erscheint das Signal von C4 aufgrund der zusätzlichen $^{3}J_{C4,NH}$-Wechselwirkung verbreitert.



222

Abb. 6 : Teilspektrum des 25,2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektums von 222 ($CDCl_3$)

Die Resonanzen der beiden olefinischen Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 139 - 143 ppm eng beieinander . Die Feinstruktur des hochfeld-verschobenen Signals weist in den drei untersuchten Photopyridonen eine 'Quartett'-Aufspaltung auf, während das Tieffeldsignal als 'Dublett von Dublett von Dublett' aufgefasst werden kann (Abb. 7). Tauscht man im Lactam 221 stickstoffgebundene Wasserstoffatom gegen ein Deuteriumatom aus, so fällt im hochfeldverschobenen Signal eine zusätzliche, wenn auch kleine (∿ 1 Hz) Kopplung weg, während die Feinstruktur des Tieffeldsignales nahezu unbeeinflußt bleibt (Abb. 8). Dieser Befund legt nahe, daß die Hochfeld-Resonanz vom Kohlenstoffatom 6 herrührt, und daß es sich bei der beobachteten Kopplung um eine $^{3}J_{C6,NH}$ - Wechselwirkung handelt. Eine C5/NH-Kopplung über 4 Bindungen hinweg kann als weniger wahrscheinlich angesehen werden. In Übereinstimmung damit handelt es sich bei den entsprechenden Signalen der N-alkylierten Derivaten um "reine" Quartetts, eine zusätzliche Kopplung wie in 221 wird nicht beobachtet (Abb. 7). Basierend auf diesem Ergebnis wird in den Photopyridonen 222 und 223 dem Kohlenstoffatom 6 das hochfeld-verschobene Signal zugeordnet.

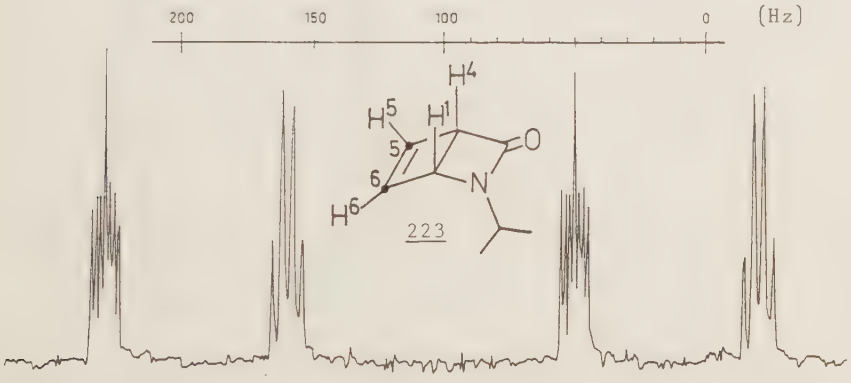
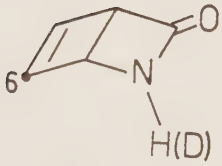


Abb. 7 : Teilspektrum des 25,2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 223 ($CDCl_3$): C5 (δ = 141,8 ppm) und C6 (δ = 139,1 ppm)

Die Quartett-Feinstruktur rührt demnach von den annähernd gleich großen Kopplungen $^{2}J_{C6,H1} \sim {}^{3}J_{C6,H4} \sim {}^{2}J_{C6,H5} \sim 4$ Hz her. Im Tieffeldsignal sollte, analog zum Cyclobuten, die kleinste Kopplung (~ 2 Hz) einer $^{2}J_{C5,H6}$ - Wechselwirkung entsprechen (Cyclobuten: $^{2}J_{C1,H2} = 1{,}22$ Hz [275]). Die übrigen ^{2}J-Kopplungen können zu $\sim 3 - 4$ Hz und ~ 5 Hz abgeschätzt werden (Cyclobuten: $^{2}J_{C1,H4} = -6{,}63$ Hz; $^{3}J_{C1,H3} = 7{,}34$ Hz [275]). Auch hier ist eine Interpretation nach erster Ordnung nicht möglich, die näherungsweise angegebenen Kopplungskonstanten geben lediglich Hinweise auf ihre Größenordnung.



221

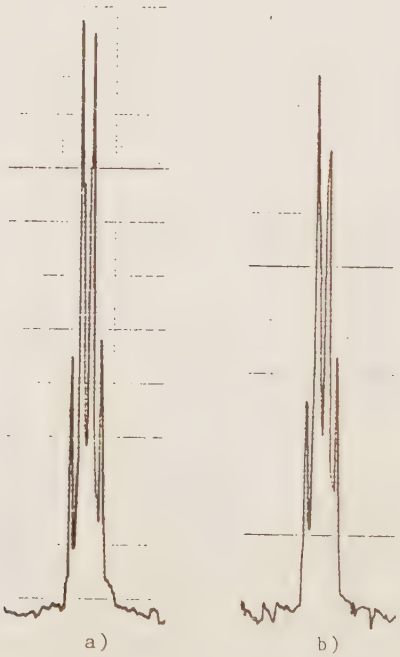
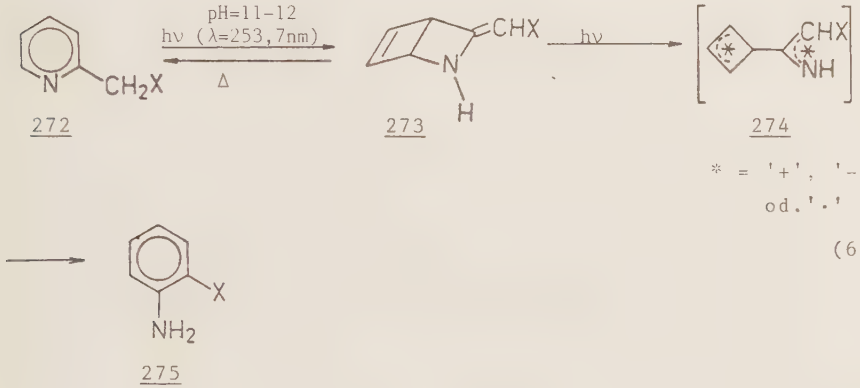


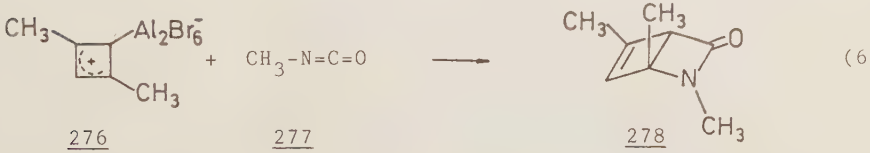
Abb. 8 : Rechter Zweig des Signals bei $\delta = 140{,}0$ ppm im 25,5 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 221 ($CDCl_3$)
a) vor und b) nach H/D-Austausch mit D_2O

Die mit den Photopyridonen verwandten 3-Alkyliden-2-azabicyclo-(2.2.0)hex-5-ene 273 konnten als Zwischenstufen bei der Photoisomerisierung der 2-Picoline 272 zu den o-substituierten Anilinen 275 [297] nachgewiesen und isoliert werden [298].



272 273 274 275 (68)

Neben dem beschriebenen photochemischen Verfahren wurde von H.HOGEVEEN und D.M.KOK ein interessanter alternativer Syntheseweg zur Darstellung von Dewar-Pyridonen aufgezeigt [299]. Dabei erweisen sich Aluminium-Halogenid-Cyclobutadien-σ-Komplexe [300,301] für den Aufbau des Bicyclo(2.2.0)hexen-Gerüstes als nützliche Reagenzien [302,303]. So liefert zum Beispiel 276 mit Methylisocyanat das bicyclische Lactam 278. Auf diesem Wege sind jedoch nur höher-substituierte Derivate zugänglich.



276 277 278 (69)

2. 1,3-DIPOLARE CYCLOADDITION

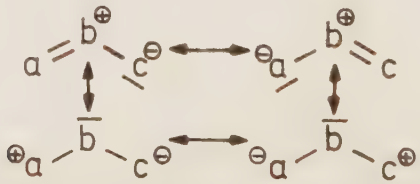
2.1 Allgemeine Betrachtungen

Die in Kapitel II formulierte Zielsetzung beinhaltet die Darstellung der tricyclischen Pyrazoline 224 - 227 via Addition von Diazoalkanen an die olefinische Doppelbindung der 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-ene 49 und 221 - 223. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine 1,3-dipolare Cycloaddition [387]. Die Vorhersage und Deutung der Reaktivität und Regioselektivität der Reaktionsteilnehmer wird auf der Basis der Grenzorbital-Theorie diskutiert [388], die im Wesentlichen von K.FUKUI entwickelt wurde [389,390,391,392]. Diese Theorie soll im Zusammenhang mit der 1,3-dipolaren Cycloaddition in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

2.2 Begriffsbestimmung

2.2.1 1,3-Dipole

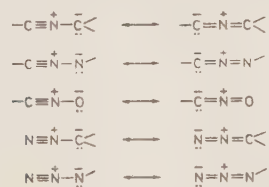
Unter einem 1,3-Dipol versteht man die Anordnung von drei substituierten oder unsubstituierten Atomen a, b und c mit parallel ausgerichteten p-Orbitalen. In diesem π-System sind 4 Elektronen untergebracht, so daß dieses Molekül nur in zwitterionischen Formeln dargestellt werden kann [393].



Derartige 1,3-Dipole werden als 'Allyl-Typ'-Dipole bezeichnet. Befindet sich eine zusätzliche Doppelbindung senkrecht zum Allyl-π-System im Dipol, so spricht man von einem 'Propargyl-Allenyl'-Typus. Letztere sind linear, Allyl-Typ-Dipole weisen eine gewinkelte Struktur auf.

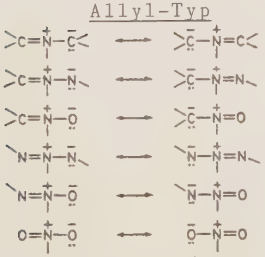
Beschränkt man sich bei den Atomen a,b und c auf die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so resultieren die in Tabelle 8 aufgeführten 1,3-Dipole [393,394]. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden Diazoalkane stellen Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ dar.

Propargyl-Allenyl-Typ

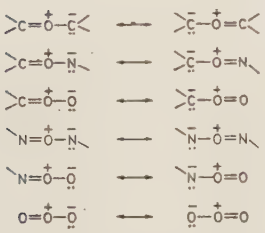


Nitrilylide	
Nitrilimine	
Nitriloxide	
Diazoalkane	
Azide	
Distickstoffoxid	

Allyl-Typ



Azomethinylide	
Azomethinimine	
Nitrone	
Azimine	
Azoxy-Verbindungen	
Nitro-Verbindungen	



Carbonylylide	
Carbonylimine	
Carbonyloxide	
Nitrosimine	
Nitrosoxide	
Ozon	

Tabelle 8

2.2.2 Dipolarophile

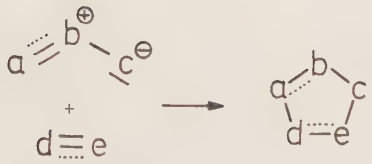
Hinter dem Begriff 'Dipolarophil' verbirgt sich ein Mehrfachbindungssystem d=e oder d≡e. Neben olefinische und acetylenische Doppel- bzw. Dreifach-Bindungen (d = c = C) lassen sich auch entsprechende Hetero-Systeme mit Erfolg in 1,3-dipolaren Cycloadditionen einsetzen. In Tabelle 9 sind einige Beispiele für derartige Dipolarophile zusammengestellt.

Dipolarophil	Lit.
d=e	
d≡e	
C=C C≡C	394,395,396,397,398
C=O	399,400
C=S	401,402,403
C=N	404,405,406
C≡N	407,408,409,410
C=P	411,412
N=N	413
N=P	414

Tabelle 9

2.2.3 1,3-Dipolare Cycloaddition

Als 1,3-dipolare Cycloaddition bezeichnet man die Reaktion eines 1,3-Dipols mit einem Dipolarophil [394]. Sie dient zum Aufbau gesättigter oder ungesättigter Fünfring-Heterocyclen nach dem Prinzip '3+2 → 5'.



R.HUISGEN schlägt für diesen Reaktionstyp einen einstufigen, konzertierten Mechanismus vor [394,396]. Bei der in zwei parallel übereinanderliegenden Ebenen erfolgenden Annäherung der Reaktanden treten die vier π-Elektronen des 1,3-Dipols mit den zwei π-Elektronen des Dipolarophils in Wechselwirkung. Es handelt sich somit um einen $(4\pi + 2\pi)$-Prozeß, der in Analogie zur Diels-Alder-Reaktion nach den Regeln von R.B.WOODWARD und R.HOFFMANN [271] suprafacial verläuft und thermisch erlaubt ist. Die in den Dipolen vom Propargyl-Allenyl-Typ zusätzlich vorhandenen zwei π-Elektronen spielen aus geometrischen Gründen eine untergeordnete Rolle. Somit beschränkt sich die Darstellung eines Molekül-Orbital-Diagramms auf die Umsetzung eines Allyl-Anions mit Ethylen als Prototyp einer 1,3-dipolaren Cycloaddition [417]. Ein derartiges Diagramm für die Korrelationen der Einelektronenzustandsfunktionen in in Abb. 10 dargestellt. Man erkennt, daß die bindenden Niveaus der Reaktanden ausschließlich mit bindenden bzw. nichtbindenden Nieveaus des Produkts korrelieren. Es sollte daher keine symmetrie-erzwungene Barriere auftreten. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man bei der Betrachtung des Elektronenzustandsdiagrammes, wo die Grundzustände direkt miteinander korrelieren. Auch hier lassen sich keine Hinweise auf eine Energiebarriere finden (Abb. 11). Daß dennoch im Experiment eine Aktivierungsenergie zu beobachten ist, läßt sich nicht aus dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie unmittelbar ableiten. Es sind vielmehr andere Faktoren, wie etwa Energie-

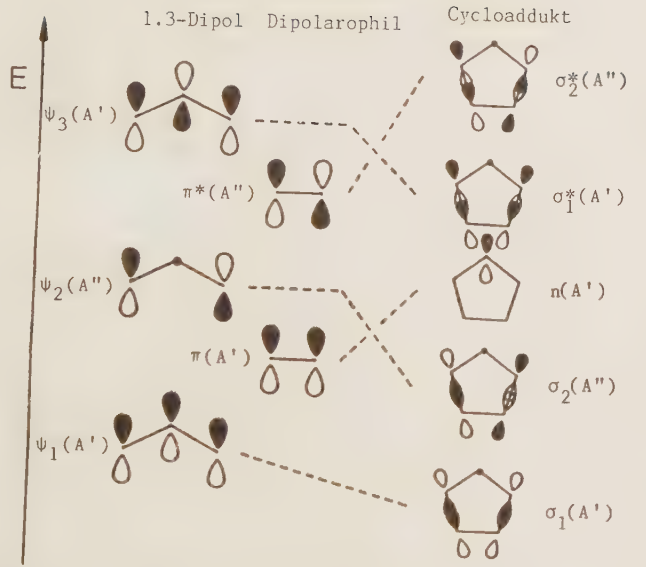


Abb. 10 : Korrelationsdiagramm der Einelektronenfunktionen des Orientierungskomplexes (links) und des Produktes (rechts) bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition (Symmetriegruppe C_S) [417]

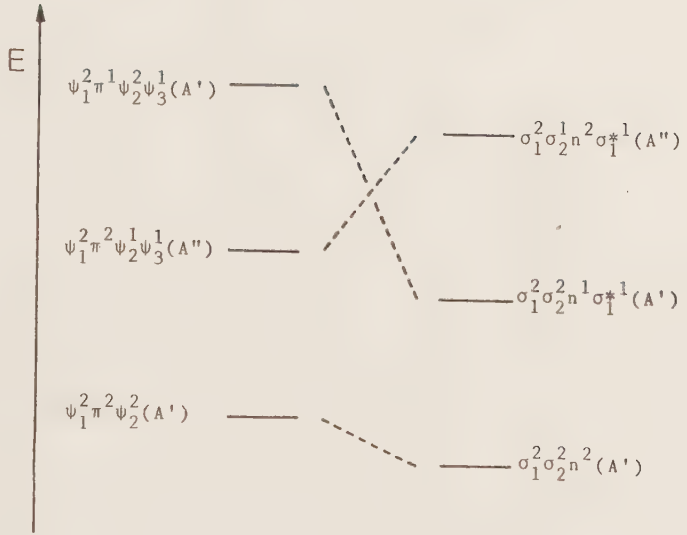


Abb. 11 : Korrelationsdiagramm der Mehrelektronenfunktionen des Orientierungs-Komplexes und des Cycloaddukts bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition [417]

änderungen bei der Rehybridisierung, Dehnung und Stauchung von Bindungen, Verzerrung von Winkeln, Abstoßung besetzter Orbitale etc., die die Ursachen für die beobachtete Aktivierungsenergie darstellen.

Eine andere Betrachtungsweise geht von dem EVANS-ZIMMERMANNN-DEWAR-Prinzip aus [415,416,418,419]. Die Annäherung der Reaktanden führt zu einem Übergangszustand, in dem der Basissatz der 2p-Orbitale keine Phasenumkehr aufweist (Abb. 10). Ein solcher Übergangszustand stellt dann ein Hückel-System dar, wenn es, wie hier im Falle der 1,3-dipolaren Cycloaddition, mit (4n+2) π-Elektronen gefüllt ist.

2.2.4 Grenzorbital-Methode

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, liefern Symmetriebetrachtungen keine Aussagen über die Größe der Aktivierungsenergie einer Reaktion. Um aber einen Eindruck von der Reaktivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition zu gewinnen, ist die Kenntnis der Energien möglicher Übergangszustände von Wichtigkeit. Ein Hilfsmittel zur Abschätzung unterschiedlicher Reaktivitäten stellt die von C.A.COULSON und H.C.LONGUET-HIGGINS entwickelte Störungstheorie (PMO-Theorie (Perturbational Molecular Orbital-Theorie)) dar [420,421,422]. Dabei behandelt man die Wechselwirkung der Molekülorbitale zweier Reaktanden während ihrer Annäherung als gegenseitige Störung. Wird im Verlauf der Reaktion die stetig zunehmende Störung zu groß, so kann die Theorie ab einem gewissen Bereich keine konkreten Aussagen über den Energieverlauf, etwa im Bereich des Übergangszustandes, machen. Demnach vermag die Störungstheorie lediglich zu Beginn der Reaktion die Steilheit des Reaktionspfades vorherzusagen. Der steilere Weg führt im allgemeinen zum energiereicheren Übergangszustand.

Da nach dem HAMMOND-Postulat [423] für exergonische Reaktionen ein Übergangszustand vorhergesagt wird, der den Edukten ähnelt, sollten für derartige Reaktionen steile Reaktionspfade und folglich große Molekülorbital-Einflüsse erwartet werden.

Auf der Basis der Störungstheorie entwickelten G.KLOPMAN [424] und L.SALEM [425,426] eine Gleichung , die es gestattet, den Betrag ΔE näherungsweise abzuschätzen, der bei der Überlappung der MO's der Reaktanden gewonnen wird oder verloren geht (Gl.88)

$$\Delta E = - \sum_{a,b} (q_a+q_b)\beta_{ab}S_{ab} + \sum_{k<l} \frac{Q_k Q_l}{\varepsilon R_{kl}} + \qquad (88)$$

$$+ \sum_{r}^{bes.} \sum_{s}^{unbes.} - \sum_{s}^{bes.} \sum_{r}^{unbes.} \frac{2\left(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab}\right)^2}{E_r - E_s}$$

Es bedeuten:

q_a und q_b	Elektronenpopulationen (≈Elektronendichten) in den Atomorbitalen a und b
β_{ab}	Resonanzintegral
S_{ab}	Überlappungsintegral
Q_k und Q_l	Gesamtladung an den Atomen k und l
ε	lokale Dielektrizitätskonstante
R_{kl}	Abstand zwischen den Atomen k und l
c_{ra}	Koeffizienten des Atomorbitals a im Molekülorbital r, wobei sich r auf die MO's des einen und s auf diejenigen des anderen Moleküls bezieht
E_r und E_s	Energie des Molekülorbitals r und s

Der erste Term in Gl.88 repräsentiert die antibindende Wechselwirkung der besetzten Molekülorbitale der Reaktanden. Er stellt einen großen Teil der Aktivierungsenthalpie vieler Reaktionen dar. Da er aber in einer Reaktionsreihe als annähernd konstant angesehen werden kann und für die Betrachtung der Reaktivität

etwa eines Dipols gegenüber verschiedenen Dipolarophilen sowie für Regioselektivitätsbetrachtungen lediglich Energieunterschiede von Interesse sind, können derartige 'closed shell'-Repulsionen vernachlässigt werden [425,426].

Der zweite Term steht für die Coulomb-Wechselwirkung und ist für solche Reaktionen von Wichtigkeit, bei denen polare Moleküle oder Ionen beteiligt sind. Bei Reaktionen ungeladener Moleküle kann er ebenfalls vernachlässigt werden.

Der dritte Term berücksichtigt die Wechselwirkung der besetzten Orbitale des einen mit den unbesetzten Orbitalen des anderen Reaktionspartners. Er liefert einen bindenden Beitrag. Die größte Bedeutung kommt den sogenannten Grenzorbitalen ('Frontier Orbitals') zu. Die Energiedifferenz zwischen dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des Substrats und dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des Reaktanden (und umgekehrt) ist relativ gering. Da aber diese Energiedifferenz im Nenner des dritten Terms steht, liefert er den größten Beitrag zu ΔE.

Unter den genannten Voraussetzungen ist somit ΔE näherungsweise nur noch vom dritten Term der G1.88 abhängig. Dieser wiederum stellt zum einen eine Funktion der Energiedifferenz zwischen dem jeweiligen HOMO und LUMO der Reaktionspartner dar, so daß die Grenzorbitalseparation die Reaktionsgeschwindigkeit direkt beeinflußt [390,427,428]. Zum anderen ist er im Zähler abhängig von den Atomorbitalkoeffizienten an den Reaktionszentren, zwischen denen die neuen Bindungen geknüpft werden, und von dem Resonanzintegral β als Maß für die Wechselwirkung zwischen diesen Zentren.

R.SUSTMANN führte zwei weitere Vereinfachungen für G1.88 durch [429,430]. Betrachtet man die Reaktivität eines bestimmten Dipols mit einer Anzahl von verschiedenen Dipolarophilen oder umgekehrt, so können die Resonanzintegrale β als gleich groß angenommen werden. Diese Vereinfachung ist streng genommen nur

dann gerechtfertigt, wenn innerhalb der Reaktionsreihe jeweils die Atomsorten, zwischen denen sich die neuen Bindungen ausbilden (a, d und c, e; s. Seite 35), identisch sind. Gl.88 erhält dann die Form:

$$\Delta E = + \beta^2 \left(\frac{(c_a c'_d + c_c c'_e)^2}{E_{\psi_2} - E_{\pi^*}} + \frac{(c'_a c_d + c'_c c_e)^2}{E_{\pi} - E_{\psi_3}} \right) \quad (8$$

Die Indizierung erfolgt in Anlehnung an die Zeichnung auf Seite bzw. Abb. 10 und Abb.11. Die Atomorbitalkoeffizienten der jeweiligen LUMO's sind mit einem " ' " gekennzeichnet, die der HOMO's sind nicht weiter gekennzeichnet.

In einer zweiten drastischen Näherung werden die unterschiedlic Atomorbitalkoeffizienten vernachlässigt und die Zähler durch einen konstanten Wert ersetzt. Damit ergibt sich aus Gl.89:

$$\Delta E = + A\beta^2 \left(\frac{1}{E_{\psi_2} - E_{\pi^*}} + \frac{1}{E_{\pi} - E_{\psi_3}} \right) \quad (9$$

Folglich sind die ΔE-Werte innerhalb einer Reaktionsreihe lediglich von den Energien der Grenzorbitale der Reaktionspartner abhängig.

Ausgehend von Gl.90 unterscheidet R.SUSTMANN drei Prototypen von Cycloadditionen (sogen. 'SUSTMANN-Typen') [429,430,431,432]: Im Typ I bestimmt der Abstand zwischen dem HOMO des Dipols ($\equiv E_{\psi}$ und dem LUMO des Dipolarophils ($\equiv E_{\pi^*}$) die Reaktivität, d.h. $E_{\psi_2} - E_{\pi^*} < E_{\pi} - E_{\psi_3}$, so daß der zweite Summand in Gl.90 vernachlässigt werden kann. Derartige dipolare Cycloadditionen werden als HOMO-Dipol-kontrolliert bezeichnet. Wenn umgekehrt der Nenner des ersten Summanden größer ist als der des Zweiten, also $E_{\pi} - E_{\psi_3} < E_{\psi_2} - E_{\pi^*}$, so handelt es sich hierbei um eine

(HOMO-Dipolarophil-kontrollierte) SUSTMANN-Typ III Cycloaddition und ΔE ist näherungsweise nur noch vom zweiten Summanden abhängig. Schließlich müssen in den Typ II-Reaktionen beide HOMO-LUMO-Abstände berücksichtigt werden, da hier die Energiedifferenzen annähernd gleich groß sind: $E_{\psi_2} - E_{\pi^*} \simeq E_{\pi} - E_{\psi_3} = D$.
Zur Verdeutlichung sind die oben beschriebenen Verhältnisse in Abb. 12 nochmals graphisch dargestellt.

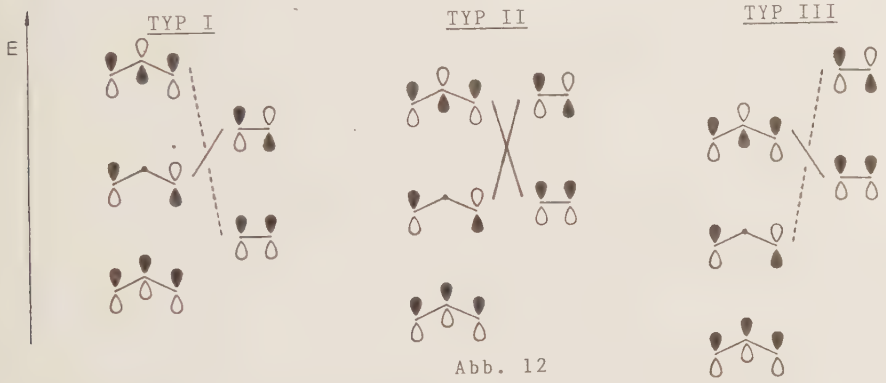


Abb. 12

Betrachtet man nun die Reaktion eines bestimmten Dipols mit verschiedenen substituierten Dipolarophilen und bezeichnet den Einfluß der Substituenten auf die Grenzorbitalenergien mit X (-X für die Anhebung, +X für die Absenkung der Orbitalenergie), und nimmt man weiterhin an, daß für HOMO und LUMO des Dipolarophils die gleichen Verschiebungen der Orbitalenergien bei Variation der Substituenten wirksam werden, so wird aus Gl.90

$$\Delta E = A\beta^2 \left(\frac{1}{D - X} + \frac{1}{D + X} \right) \qquad (91)$$

ΔE läßt sich somit als Funktion von X darstellen [431]. Es resultiert eine mehr oder weniger deformierte U-förmige Kurve. In den Extremfällen, in denen nur eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung dominiert (Typ I oder Typ III),folgt die Kurve einem der beiden Zweige (Abb. 13).

Wählt man die Reaktionsgeschwindigkeit k als experimentelles Maß für ΔE, so sollten alle Substituenten des Dipolarophils, die das LUMO absenken, Typ I - Reaktionen beschleunigen. Es si dies, neben den C-Substituenten, insbesondere Z-Substituenten Ebenso sollten Dipole mit hochliegenden Grenzorbitalen Typ I - Cycloadditionen begünstigen. Bedeutende Beispiele für derartig Dipole sind die Diazoalkane [432,433,434,435]. Da ΔE im wesentlichen nur noch von der Energiedifferenz der Grenzorbitale E_{HOMO} (Diazoalkan) - E_{LUMO} (Dipolarophil) bestimmt wird (Gl.90 ist eine lineare Beziehung zwischen log k und $(E_{HOMO} - E_{LUMO})^{-}$ zu erwarten. Einen derartigen linearen Zusammenhang konnte für die 1,3 dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen an verschieden substituierte Olefine experimentell nachgewiesen werden [436,437]. C- und X-Substituenten [388] heben das HOMO des Dipolarophils an und beschleunigen somit Typ III - Reaktionen. Gleichermaßen stellen Ozon und Distickstoffoxid mit niedrig liegenden Grenzorbitalen charakteristische Vertreter der Typ III - Dipole dar.

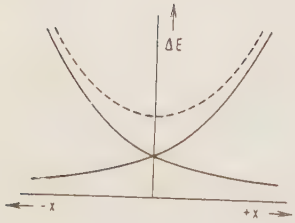


Abb. 13 : ΔE als Funktion von X (nach Lit. [431])

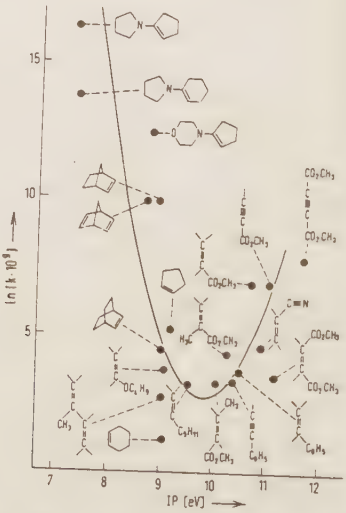


Abb. 14 : Korrelation von ln für Cycloadditionen des Pheny azids mit den IP's substituie Olefine (nach Lit. [431])

Typ II - Dipole reagieren sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Dipolarophilen schnell, dagegen langsam mit einfachen Alkenen. Als klassisches Beispiel einer Typ II-Cycloaddition dient die Reaktion von Phenylazid mit substituierten Olefinen [431,438,439]. Abb. 14 zeigt ln k in Abhängigkeit von den Ionisationspotenialen (als Maß für die Elektronenacceptor- und Elektronendonatoreigenschaften) der Olefine [440]. Der Kurvenverlauf zeigt die erwartete U-Form mit einem Minimum im Bereich des Ethylens [431,438]. Ähnliche Diagramme sind für 1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitriliminen [441,442,443,444,445,446] und Nitriloxiden [447,448,449,450,451] konstruiert worden.

Die Energien der höchsten besetzten Orbitale sind experimentell durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen [452] zugänglich, die tiefsten unbesetzten Orbitale können aus Elektronentransmissionsspektren [469,470], Charge-Transfer-Spektren [471], polarographischen Reduktionspotentialen [471] und $\pi\pi^*$-Absorptionsbanden abgeleitet werden. K.N.HOUK und Mitarbeiter haben sowohl für die verschiedenen Dipole als auch für substituierte Olefine jeweils repräsentative Zahlenwerte für die Grenzorbitalenergien angegeben [453,454,455]. Sie ergeben sich aus experimentellen Untersuchungen und/oder semiempirischen MO-Rechnungen und sind z.T. in Tabelle 10 bzw. Tabelle 11 wiedergegeben. Im Zusammenhang mit G1.90 stellen diese Zahlenwerte ein einfaches Hilfsmittel dar, um ohne großen Aufwand recht schnell einen ersten qualitativen Eindruck von der Reaktivität eines Dipol-Dipolarophil-Systems zu erlangen. Auf Grund der zahlreichen Vereinfachungen und Annahmen kann es sich jedoch nur um eine recht grobe Näherung handeln. Insbesondere muß darauf hingewiesen werden, daß in dem betrachteten Modell nur die elektronischen Substituenteneffekte Eingang finden und in den Gleichungen 89 und 90 durch Vernachlässigung des Coulomb-Terms elektrostatische

Dipol	HOMO Energie	HOMO $(c/l)^2/15$	LUMO Energie	LUMO $(c/l)^2/15$
Nitrilylide	−7.7	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{C}H_2$ 1.07 1.50	0.9	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{C}H_2$ 0.69 0.64
$PhC\equiv\overset{+}{N}-\bar{C}H_2$	−6.4		0.6	
Nitriimine	−9.2	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{N}H$ 0.90 1.45	0.1	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{N}H$ 0.93 0.56
$PhC\equiv\overset{+}{N}-\bar{N}Ph$	−7.5		−0.5	
Nitriloxide	−11.0	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{O}$ 0.81 1.24	−0.5	$HC\equiv\overset{+}{N}-\bar{O}$ 1.18 0.17
$PhC\equiv\overset{+}{N}-\bar{O}$	−10.0		−1.0	
Diazoalkane	−9.0	$H_2C=\overset{+}{N}=\bar{N}$ 1.57 0.83	1.8	$H_2C=\overset{+}{N}=\bar{N}$ 0.66 0.56
Azide	−11.5	$HN=\overset{+}{N}=\bar{N}$ 1.55 0.72	0.1	$HN=\overset{+}{N}=\bar{N}$ 0.17 0.76
$PhN=\overset{+}{N}=\bar{N}$	−9.5		−0.2	
Distickstoffoxid	−12.9	$\bar{O}-\overset{+}{N}\equiv N$ 1.33 0.67	−1.1	$\bar{O}-\overset{+}{N}\equiv N$ 0.19 0.96
Azomethinylide	−6.9	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{C}H_2$ 1.28 1.28	1.4	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{C}H_2$ 0.73 0.73
$ROOCCH-\overset{Ar}{\overset{+}{N}}-\bar{C}HCOOR$	−7.7		−0.6	
Azomethinimine	−8.6	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{N}H$ 1.15 1.24	−0.3	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{N}H$ 0.87 0.49
$PhCH=\overset{+}{N}-\bar{N}Ph$	−5.6		−1.4	
$H_2C=\overset{+}{N}-\bar{N}COR$	−9.0		−0.4	
Nitrone	−9.7	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{O}$ 1.31 1.06	−0.5	$H_2C-\overset{H,+}{N}-\bar{O}$ 0.98 0.32
$H_2C-\overset{R,+}{N}-\bar{O}$	−8.7		0.3	
$PhHC-\overset{H,+}{N}-\bar{O}$	−8.0		−0.4	
Carbonylylide	−7.1	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{C}H_2$ 1.29 1.29	0.4	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{C}H_2$ 0.82 0.82
$Ar(CN)C=\overset{O,+}{C}-\bar{C}(CN)Ar$	−6.5		−0.6	
$(NC)_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{C}(CN)_2$	−9.0		−1.1	
Carbonylimine	−8.6	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{N}H$ 1.04 1.34	−0.2	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{N}H$ 1.06 0.49
Carbonyloxide	−10.3	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{O}$ 0.82 1.25	−0.9	$H_2C=\overset{O,+}{C}-\bar{O}$ 1.30 0.24
Ozon	−13.5		−2.2	

Tabelle 10 : Energien und Koeffizienten von 1,3-Dipolen (nach Lit. [454,455])

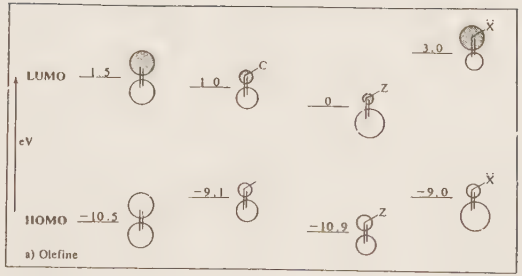


Tabelle 11 : Grenzorbitalenergien und -koeffizienten von Dipolarophilen (nach Lit. [453])

R in pm	β_{CC}	β_{CN}	β_{CO}	β_{NN}	β_{NO}	β_{OO}
150	6.97	7.20	7.05	7.18	6.92	6.63
175	6.22	5.83	5.38	5.35	4.81	4.19
200	5.00	4.35	3.77	3.65	3.02	2.45
250	2.63	2.14	1.53	1.40	1.04	0.68
300	1.20	0.78	0.55	0.45	0.28	0.16

Tabelle 12 : β-Werte (in eV) nach einer CNDO/2-Rechnung für σ-artige Überlappung zwischen 2p-Orbitalen von C,N und O (nach Lit. [455])

Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben. Ebensowenig lassen sich auf der Basis der SALEM-KLOPMAN-Gleichung sterische Einflüsse voraussagen. Dies sind u.a. die Gründe dafür, daß in Abb. 14 einige Meßpunkte mehr oder weniger vom (idealen) U-förmigen Kurvenverlauf abweichen.

2.2.5 Regioselektivität 1,3-dipolarer Cycloadditionen

Bislang wurde unter Anwendung der Sustmann'schen Annahmen ausschließlich der Nenner in G1.88 berücksichtigt, um ein Bild von der Reaktivität eines Dipol-Dipolarophil-Systems zu erhalte Die Orientierung der 1,3-dipolaren Addition wird jedoch weitgehend von der relativen Größe der Atomorbitalkoeffizienten der Reaktionszentren in den maßgeblichen Molekülorbitalen bestimmt [454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468].

Diese gehen zusammen mit den jeweiligen Resonanzintegralen in den Nenner der G1.88 ein. Die Wechselwirkung der Grenzorbitale erfolgt dabei derart, daß jeweils die Atome mit den größten Koeffizienten überlappen (s. Abb. 15), da dann der Nenner in G1.88 den größten Wert annimmt und somit zu einer maximalen Stabilisierung des Übergangszustandes führt [390,391,392].

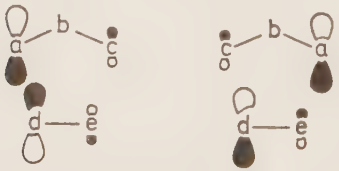


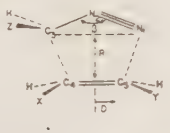
Abb. 15 : Wechselwirkung eines Sustm Typ-I-Dipols mit einem Dipolarophil links die bevorzugte Orientierung

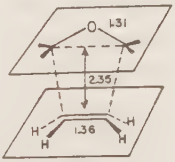
Die Resonanzintegrale β_{ad} bzw. β_{ce} können nach R.S.MULLIKEN zu

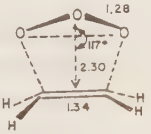
$$\beta_{ad} = S_{ad}(\chi_a + \chi_d)/2$$

berechnet werden [472]. Hierbei stellt S_{ad} das Überlappungsintegral zwischen den Atomen a und d, χ_a und χ_d empirische, für die jeweilige Atomsorte charakteristische Parameter dar. (Für β_{ce} gilt natürlich sinngemäß das gleiche). Die Überlappungsintegrale und damit auch die Resonanzintegrale sind abhängig u.a. vom Abstand R der betrachteten Reaktionszentren. Bemühungen die Geometrie des Übergangszustandes für das System Diazomethan-Ethylen mittels rechnerischer Methoden vorauszusagen, wurden zuerst von O.E.POLANSKY und P.SCHUSTER [473] sowie von K.FUKUI [47

unternommen. G.LEROY und M.SANA ermittelten mit 'ab initio'-Rechnungen für die gleiche Reaktion einen planaren Übergangszustand, in dem die Ebenen der Reaktanden einen Abstand von 225 pm aufweisen [475,476]. Ähnliche Abstände wurden für die Systeme Nitron/Ethylen (225 pm) [477a], Formaldehyd-O-methylid/Ethylen (235 pm) [478] und Ozon/Ethylen (230 pm) [477b] berechnet, obgleich in letzterem ein 'two plane'-Übergangszustand durchlaufen wird.







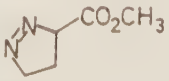
X	Y	Z	R	D	r_{12}	r_{23}	r_{45}	θ	ΔE (kcal/mol)
H	H	H	2.25	0.0	1.14	1.30	1.34	150°	21.2
CN	H	H	2.25	0.03	1.14	1.30	1.34	150°	20.9
H	CN	H	2.25	-0.03	1.14	1.30	1.34	150°	19.2

Die Problematik der Bestimmung des Übergangszustandes mit Hilfe semiempirischer Rechenmethoden wird am Beispiel der Umsetzung von Knallsäure (Blausäureoxid) mit Acetylen deutlich. Während 'ab initio'-Rechnungen annähernd symmetrische Übergangszustände prognostizieren [479,480,481], liefert das MNDDO/2-Programm deutlich unsymmetrisches Intermediat [482]. Ähnliche Phänomene lassen sich bei der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethylen beobachten: 'ab initio' sagt einen symmetrischen [483,484], MINDO/3 [485] einen unsymmetrischen Übergangszustand [487] voraus.

Ungeachtet der sich zum Teil widersprechenden theoretischen Ergebnisse lassen sich auch hier unter Berücksichtigung einiger Annahmen Vorhersagen hinsichtlich der Regioselektivität eines ausgewählten Dipol-Dipolarophil-Systems treffen. Basierend auf CNDO/2-Rechnungen [486] hat K.N.HOUK Zahlenwerte für die Resonanzintegrale β in Abhängigkeit von der Entfernung der betreffenden Atome angegeben (Tabelle 12) [455]. Sie finden zusammen mit den Atomorbitalkoeffizienten Eingang in Tabelle 11, wo sie in Form von $(c_X\beta_{CX})^2/15$ -Werten aufgeführt sind. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß die neuen Bindungen von Kohlenstoffatomen im Dipolarophil ausgehen und zu

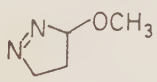
einem Atom X (Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom) im Dipol führen. Die Division durch 15 erfolgt aus Gründen der einfacheren Handhabung, da dadurch Werte in der Größenordnung von ≈1 erhalten werden. Für den Übergangszustand wurde eine Entfernung der Reaktionszentren von 1,75 Å gewählt. Ausgeprägte sterische Effekte [394] sowie ein stark negatives Aktivierungsvolumen [489] lassen diesen Abstand realistisch erscheinen.

Mit Hilfe der in den Tabellen 10 und 11 wiedergegebenen Grenzorbitalenergien und Atomorbitalkoeffizienten (bzw. $(c_X\beta_{CX})^2/15$ Werten) lassen sich nun Vorhersagen hinsichtlich der Regioselektivität 1,3-dipolarer Cycloadditionen machen. Dies sei an zwei Beispielen kurz erläutert. Es soll zunächst die Addition von Diazomethan an Acrylsäuremethylester betrachtet werden. Gemäß Tabelle 10 werden für Diazoalkane HOMO-Energien von ca.-9,0 eV und LUMO-Energien von 1,8 eV angegeben. Beim Acrylsäureester handelt es sich um ein Olefin mit einem Z-, also elektronenziehenden Substituenten. Für diese Klasse von Dipolarophilen weist Tabelle 11 Grenzorbitalenergien von ca. -10,9 eV und ca. 0,0 eV aus. Die Energiedifferenz HOMO(Dipol) - LUMO(Dipolarophil) beträgt somit ∿ 9.0 eV, umgekehrt, die Energiedifferenz HOMO(Dipolarophil) - LUMO(Dipol) beträgt ∿ 12,7 eV: Es ist also eine HOMO(Dipol)-kontrollierte Reaktion (Sustmann-Typ I) zu erwarten. Wie aus Tabelle 10 weiterhin hervorgeht, leistet das Kohlenstoffatom im Diazomethan den größten Beitrag zum HOMO, Tabelle 11 wiederum weist für das terminale Kohlenstoffatom den größten Koeffizienten im LUMO des Dipolarophils aus. Nach dem 'groß/groß - klein/klein'-Wechselwirkungs-Formalismus sollte das Pyrazolin 352 als Hauptisomeres, wenn nicht als alleiniges Produkt der Cycloaddition erwartet werden. Diese Vorhersage wird experimentell bestätigt [488].

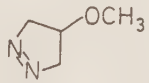


352

Im zweiten Beispiel soll Diazomethan mit Methylvinylether umgesetzt werden. Auch hier geht die Bestimmung des Sustmann-Typus der Atomorbitalbetrachtung voraus. Das Dipolarophil wird eine HOMO-Energie von ca. -9,0 eV und eine LUMO-Energie von +3,0 eV aufweisen (s. Tabelle 11). Die Differenz E_{HOMO} (Dipol) - E_{LUMO}(Dipolarophil) beträgt in diesem Beispiel ∿ 12,0 eV, die Differenz E_{HOMO}(Dipolarophil) - E_{LUMO}(Dipol) beträgt ∿ 10,8 eV. Da letztere kleiner ist, handelt es sich um eine HOMO(Dipolarophil)-kontrollierte Cycloaddition (Sustmann-Typ III). Dieser Wert ist um ∿ 1,8 eV größer als die dominierende Energiedifferenz im ersten Beispiel, so daß für die Umsetzung von Allylethern mit Diazomethan eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet werden darf (experimentell: Butylvinylether + Diazomethan: lg k = 9; Acrylsäureethylester + Diazomethan: lg k = 16 [436,437]). Im HOMO des Olefins weist das terminale Kohlenstoffatom den größten Atomorbitalkoeffizienten auf, im LUMO des Diazomethans ist der Koeffizient am Kohlenstoffatom geringfügig größer als am endständigen Stickstoffatom. Hauptisomeres sollte demnach das Pyrazolin 353 sein. Auch dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment: 353 : 354 = 80 : 20 [387].



353

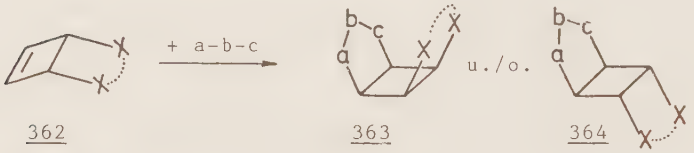


354

2.2.6 Cis-3,4-disubstituierte Cyclobutene als Dipolarophile

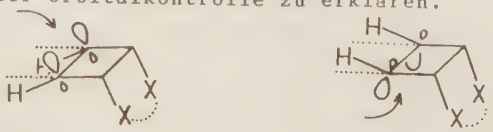
Cyclobutene des Typs 362 spielen hinsichtlich ihres ungewöhnlichen stereochemischen Verhaltens bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen eine bedeutende Rolle. So addiert zum Beispiel cis-3,4-Dichlorcyclobuten (X = Cl) Diazomethan ausschließlich zum syn-Addukt 363 [490], obgleich qualitative Überlegungen

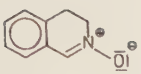
aus sterischen Gründen eher die bevorzugte Bildung des anti-Isomeren 357 erwarten lassen sollten [494,496]. Diese Überlegungen finden insofern ihre Bestätigung, da beim Übergang von Diazomethan zu sterisch anspruchsvolleren Diazoalkanen zunehmende Anteile des anti-Addukts erhalten werden. Zum Teil hohe Prozentsätze des syn-Isomeren treten auch bei Variation der Substituenten X sowie der Dipole a-b-c auf.



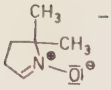
362 363 364

Frühe Versuche, die beobachteten Phänomene zu deuten, führten sekundäre Wechselwirkungen zwischen unbesetzten Molekülorbitalen des Dipols mit den freien Elektronenpaaren des Substituenten X [490,494,495,496,499] oder intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem σ^*_{C-Cl} - und den π-Orbitalen im Dipolarophil [494,495,500] als Ursache für die Orientierung an. Bei der Addition von Nitronen und Nitriloxiden an Dihydroxycyclobuten (X = OH) werden zusätzlich Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen des Dipolarophils und den Sauerstoffatomen des Dipols für die bevorzugte syn-Orientierung verantwortlich gemacht [497]. Einer neueren Arbeit von R.GANDOLFI, A.RASTELLI und Mitarbeitern zufolge bewirken intramolekulare σ-π-Wechselwirkungen, daß die Ebene der olefinischen C-H-Bindungen mehr oder weniger syn- oder anti-ständig aus der des Cyclobutens herausgedrängt wird [498] und die Koordinationssphäre der olefinischen Kohlenstoffatome pyramidalen Charakter [501] aufweist. Gleichzeitig erhalten die p_π-Atomorbitale einen gewissen s-Anteil. Diese Effekte steuern die Facialität der Cycloaddition und vermögen die experimentellen Befunde unabhängig vom Dipol, Mechanismus oder von der Orbitalkontrolle zu erklären.

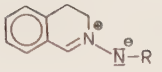




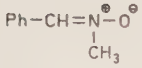
A



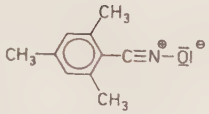
B



C R = N-C_6H_5
D R = N-C_6H_4-4-NO_2
E R = N-C_6H_3-2,4-$(NO_2)_2$



F



G

X	Dipol	Produkte syn	Produkte anti	Lit.
Cl	CH_2N_2	100	-	490
	CH_3CHN_2	100	-	490
	$(CH_3)_2CN_2$	29	71	491
	$(CH_3)_2CN_2$	33	66	492
	$CH_3CH_2CN_2$ | CH_3	9	91	492
	$(CH_3CH_2)_2CN_2$	<2	>98	492,493
	A	73	27 *)	494
	B	70	30	494
	C	57	43	495
	D	75	25	495
	E	68	32	495
	4-CH_3O-C_6H_4-C≡N→O	41	59	496 **)
	4-NO_2-C_6H_4-C≡N→O	69	31	496 **)
OH	A	∿100	Spuren	497
	F	100	-	497
	Ph-C≡N→O	∿100	Spuren	497
	G	90	10	497
	C	>94	<6	495
OAc	A	82	18	495
	C	60	40	495
	CH_2N_2	100	-	498
-O-CO-O-	CH_2N_2	36	64	498
	A	96	4	497
	C	13	87	495
CO_2CH_3	$(CH_3)_2CN_2$	-	100	490
	A	12	88	494
	C	<5	>95	495
-CO-O-CO-	A	-	100	494
$-CH_2-CH_2-CH_2-$	CH_2N_2	-	100	498

*) Benzol als Lösungsmittel. Bei Verwendung polarerer Lösungsmittel resultieren steigende Anteile an syn-Produkt

**) Repräsentative Beispiele

3. ANWENDUNG DER GRENZORBITAL-METHODE AUF DIE UMSETZUNG VON 2-AZABICYCLO(2.2.0)HEXENEN MIT DIAZOALKANEN

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist die Kenntnis der Grenzorbitalenergien für die Vorhersage von Reaktivitäts- und Regioselektivitätsverhältnissen bei 1,3 dipolaren Cycloadditionen wichtig. Mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie [452] vermag man die Energien besetzter Molekülorbitale experimentell zu bestimmen. Auf Grund ihrer Bedeutung im Zusammenhang mit dieser Arbeit sollen die theoretischen Grundlagen im folgenden kurz vorgestellt werden.

Trifft hinreichend energiereiche elektromagnetische Strahlung auf ein Molekül (M), so kommt es als Folge des photoelektronischen Effekts [502] zur Ionisation:

$$(M) + h\nu \rightarrow (M)^{+\cdot} + e^{-} \qquad (92)$$

Ist die Energie $E = h\nu$ größer als das zur Ablösung des Elektrons benötigte Ionisationspotential, so verbleibt die Überschußenergie in Form von kinetischer Energie beim Elektron. Verwendet man nun möglichst monochromatische Strahlung der bekannten Energie $E = h\nu$ und zählt die Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie, so sollten Rückschlüsse auf die Größe des Ionisationspotentials gemäß Gl.93 möglich sein.

$$E = h\nu = IP + E_{kin.} \qquad (93a)$$

$$IP = E - E_{kin.} = h\nu - E_{kin.} \qquad (93b)$$

Je nach Art der Quelle elektromagnetischer Strahlung und Problemstellung haben sich in der Praxis prinzipiell zwei Verfahren bewährt. Energiereiche Röntgenstrahlung wird für die ESCA-

Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [503,504,505,506] genutzt. Mit ihr lassen sich auch Elektronen aus kernnahen Orbitalen entfernen. Sie wird zur Untersuchung von Oberflächen und zur Strukturbestimmung eingesetzt. Da jedoch Reaktivitätsphänomene weitestgehend von den Valenzorbitalen bestimmt werden, ist dieses Verfahren für den organischen Chemiker von untergeordneter Bedeutung.

Wählt man energieärmere Strahlung, so lassen sich nur Elektronen aus den oberen, ebenfalls energieärmeren Orbitalen abstrahieren. Im Allgemeinen findet heute die He(I)-Linie (E = 21,21 eV) als standardmäßige Energiequelle Verwendung. Diese von D.W.TURNER entwickelte Methode wird als UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS oder vereinfachend PE-Spektroskopie) [507, 508] bezeichnet.

Das gemessene Ionisationspotential entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Moleküls und den verschiedenen Zuständen seines Radikalkations. Infolge der Ionisation erfährt das Kation jedoch eine Reorganisation, seine Geometrie ist nicht mehr mit der des Grundzustandes identisch. Gleichzeitig ändern sich die Korrelationsenergien. Da sich beide Effekte gegenläufig verhalten und sich annähernd kompensieren [509], lassen sich die gemessenen Werte als vertikale Ionisationspotentiale auffassen und mit den aus quantenmechanischen SCF-Rechnungen ermittelten Molekülorbitalenergien vergleichen (KOOPMANS Theorem [510]):

$$IP_{v,i} = - \varepsilon_i^{SCF} \qquad (94)$$

Aus messtechnischen Gründen muß die Probe in den gasförmigen Zustand überführt werden. Die Grenzen der PE-Spektroskopie finden sich demnach dort, wo die zu untersuchende Substanz unzureichende Flüchtigkeit bzw. unzureichende thermische Stabilität aufweist.

3.2 Berechnung der Grenzorbitalwerte

Die Interpretation von PE-Spektren kann mit Hilfe empirischer Korrelationen durchgeführt werden. Im allgemeinen ist man jedoch auf quantenmechanische Rechenmethoden angewiesen. Dies trifft insbesondere auf PE-Spektren größerer Moleküle zu. Neben den Orbitalenergien liefern die Rechnungen Zahlenwerte für die Atomkoeffizienten in den jeweiligen Molekülorbitalen, welche für Regioselektivitätsbetrachtungen im Sinne der KLOPMAN'schen Gleichung (GL.88) unerläßlich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das bicyclische Azetidin 49, die Lactame 221, 222 und 223 sowie das Lacton 317 MO-Rechnungen unterzogen. Die als Dipole verwendeten Diazoalkane 355 - 358 wurden ebenfalls berechnet. Zu diesem Zweck fanden die Programme MINDO/3 [485] und MNDO [511,512] Anwendung. Gleichzeitig führen die genannten Näherungsverfahren Geometrieoptimierungen durch. Ausgehend von den MNDO-optimierten Strukturen wurden zusätzlich CNDO/2 [486], HAM/3 [513,514,515,516] und 'ab initio'-Rechnungen (mit STO-3G-Basissatz [517,518]) durchgeführt.

3.3 PE-Spektren von Diazoalkanen

Experimentelle Ionisierungspotentiale der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diazoalkane sind nur für Diazomethan 355 [519,520,521,522,523] und 2-Diazopropan (Dimethyldiazomethan) 356 [524] bekannt. Die ersten beiden IP's sind zusammen mit denen des Phenyldiazomethans 359 [525] in Tabelle 13 aufgeführt. Weiterhin liegen PE-Daten von Di-tert.-Butyldiazomethan [526], Diazocyclopentadien [524] und einiger Diazoketone [526] vor. Die Ionisierungspotentiale der isomeren Nitrophenyldiazomethane sowie von Diazoessigsäure-tert.-butylester wurden in unserem Arbeitskreis gemessen [527].

	$I_{v,1}$	$I_{v,2}$	Lit.
CH_2N_2 (355)	9,00	14,13	523
$(CH_3)_2CN_2$ (356)	7,88	12,66	524
$PhCHN_2$ (359)	7,72	9,23	525

Tabelle 13 : Die ersten beiden Ionisierungspotentiale (in eV) der Diazoverbindungen 355 356 und 359

3.4 MO-theoretische Betrachtungen einiger Diazoalkane

Die vielschichtige Chemie und das damit verbundene präparative Potential von Diazoalkanen ließen schon recht früh die Frage nach der elektronischen Struktur dieser Verbindungsklasse stellen. Neben einfachen HÜCKEL-Rechnungen [528,529] sind MINDO/2- [530], MINDO/3- [531], CNDO/2- [532] und ab initio-Daten [533,534] ausgewählter Diazoalkane bekannt. Vor kurzem wurden die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen an Diazomethan, Diazoethan und 2-Diazopropan publiziert [535].

Der direkte Vergleich mit den Daten der Dipolarophile ist nur innerhalb der jeweiligen Rechenmethode und unter Einhaltung gleicher Konditionen zulässig und sinnvoll. Daher wurden die verwendeten Diazoalkane neu berechnet. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Moleküle C_{2v}-Symmetrie aufweisen. Diese Annahme stützt sich auf experimentelle Befunde: Die Substituenten an der linearen Diazomethyl-Gruppierung weisen im Diazomethan [519] und im 9-Diazofluoren [536] jeweils gleiche Bindungslängen und -winkel auf, beide Moleküle sind planar. Obgleich die Kristallstrukturparameter des Diazofluorens auf Grund intermolekularer Wechselwirkungen nicht ohne Vorbehalt mit den berechneten Geometrien isolierter Moleküle verglichen werden können, zeigt sich, daß MNDO-Rechnungen die experimentellen Ergebnisse recht gut reproduzieren.

Diazomethan (355)

	r_{C-N}	r_{N-N}	r_{C-R}	$\sphericalangle$(R-C-N)	Lit.
exp.	130,0	113,9	107,5	117,0	519
MINDO/3	127,4	111,3	109,9	122,4	541, *)
MNDO	131,0	114,1	108,6	119,7	535, *)

2-Diazopropan (356)

	r_{C-N}	r_{N-N}	r_{C-R}	$\sphericalangle$(R-C-N)	Lit.
exp.	-	-	-	-	-
MINDO/3	130,1	111,0	148,5	118,2	*)
MNDO	132,5	113,6	149,9	117,8	535, *)

Diphenyldiazomethan (357)

	r_{C-N}	r_{N-N}	r_{C-R}	$\sphericalangle$(R-C-N)	Lit.
exp.	-	-	-	-	-
MINDO/3					
(C) **)	130,5	111,0	150,0	115,8	*)
(D) **)	129,6	111,3	150,4	116,9	*)
(E) **)	130,0	111,2	149,8	-	
			150,3	-	*)
MNDO					
(C) **)	133,5	113,5	148,0	116,8	*)
(D) **)	132,9	113,7	147,7	117,7	*)
(E) **)	132,6	113,6	147,2	-	
			147,9	-	

9-Diazofluoren (358)

	r_{C-N}	r_{N-N}	r_{C-R}	$\sphericalangle$(R-C-N)	Lit.
exp.	132,4	112,6	144,3	124,8	536
MINDO/3	129,8	110,8	149,0	125,4	*)
MNDO	132,1	113,3	147,1	125,8	*)

*) diese Arbeit

**) verschiedene Konformationen (s. Text)

Tabelle 14

Die Geometrie von Diphenyldiazomethan 357 läßt sich wegen der konformativen Beweglichkeit (freie Drehbarkeit der Phenylgruppen) a priori nicht voraussagen. Betrachtet man die Atome der Diazomethyl-Einheit und der ipso-C-Atome C1 und C1' als in einer Ebene befindlich (s. Abb. 16) und bezeichnet man die Verdrillungswinkel der Phenylgruppen mit α und β, so können grundsätzlich 5 Konformationstypen diskutiert werden:
In Konformation A sollen $\alpha = \beta = 0^0$ sein. Die p_π-Atomorbitale der Phenylgruppen sind parallel den p_π-Atomorbitalen der Diazogruppe ausgerichtet und sollten somit zu einer optimalen Mesomeriestabilisierung führen. Demgegenüber stehen erhebliche sterische Wechselwirkungen der o- und o'-ständigen Phenylwasserstoffatome. In einem vereinfachenden Bild (Bindungswinkel = 120^0, Bindungslängen s. Abb. 17) berechnet sich der

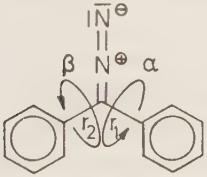


Abb. 16

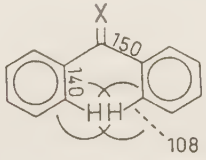
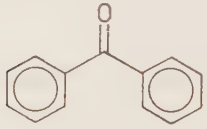


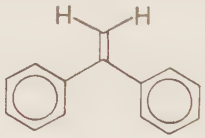
Abb. 17

Abstand zwischen den Wasserstoffatomen zu ≈ 73 pm, womit jeweils ein Wasserstoffatom weit innerhalb des VAN DER WAALS-Radius (110 pm) des anderen liegt. Aus diesem Grund ist eine derartige Konformation wenig wahrscheinlich. In Konformation B ($\alpha = \beta = 90^0$) werden sterische Hinderungen auf Kosten mesomerer Stabilisierung bestmöglich vermindert. Bezogen auf das oben angeführte Modell beträgt der Abstand zwischen den o- bzw. o'-ständigen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome ≈ 380 pm, sie befinden sich also weit außerhalb ihrer VAN DER WAALS-Radien und sollten daher eine gewisse gegenseitige Annäherung zugunsten konjugativer Stabilisierung ermöglichen. Aus diesem Grund kann auch Konformation B verworfen werden. Die Stabili-

sierung kann prinzipiell wiederum auf zwei Wegen erfolgen. Einmal, indem die Verdrillungswinkel $0^0 < \alpha = \beta < 90^0$ gewählt werden (Konformation C und D) oder indem die Phenylgruppen unterschiedlich stark aus der Ebene der Diazomethyl-Gruppe herausgedreht werden ($\alpha \neq \beta$; Konformation E), wobei der Fall $\alpha = 0^0$ und $\beta = 90^0$ ein Extrem darstellt (Konformation F). Da Strukturparameter von Diphenyldiazomethan nicht vorliegen, sollen zur Diskussion der berechneten Werte Modellverbindungen herangezogen werden. Benzophenon 360 und 1,1-Diphenylethylen (α-Phenylstyrol) 361 erscheinen für diesen Zweck geeignet.



360



361

Die Ergebnisse besagen für die jeweiligen Verbindungen übereinstimmend, daß die geminalen Phenylgruppen um den gleichen Winkel verdrillt werden ($\alpha = \beta$) und den Molekülen somit C_2-Symmetrie zukommt. Während für Benzophenon der experimentell ermittelte Winkel $\alpha = 33^0$ beträgt [537], sind die Ergebnisse im Falle von 361 nicht einheitlich und reichen je nach Meßmethode von $34{,}5^0$ [538] über $43{,}5^0$ [539] und 44^0 [540] bis 47^0 [540]. Basierend auf diesen Resultaten, wurde Diphenyldiazomethan einmal mit konstanten Verdrillungswinkeln $\alpha = \beta = 33^0$ und gleichen Bindungsabständen r_1 und r_2 berechnet (Konformation C). Ausgehend von Konformation C wurde $\alpha = \beta$ und $r_1 = r_2$ in einer zweiten Rechnung optimiert (Konformation D). Konformation C diente weiterhin als Ausgangsgeometrie zur unabhängigen Optimierung von α und β sowie von r_1 und r_2. Schließlich sollte das Potentialminimum in der Nähe der Konformation F mit $\alpha = 90^0$ und $\beta = 0^0$ gesucht werden. Die Resultate für C - E sind ebenfalls in Tabelle 14 aufgeführt.

	C		D		E			F		
	α = β	H_f	α = β	H_f	α	β	H_f	α	β	H_f
MINDO/3	33,0	304,8	68,9	293,0	40,9	64,5	295,6	89,3	5,6	299,0
MNDO	33,0	474,4	59,9	460,5	47,0	71,5	461,3	90,5	1,0	467,8

Tabelle 15 : Bildungswärmen H_f (in kJ/mol) der Konformationen C - F (α, β in °)

Ein Vergleich der Bildungswärmen (H_f) zeigt, daß die jeweilige Konformation D die größte Stabilität aufweist (Tabelle 15). Sie unterscheidet sich jedoch nur geringfügig von Konformation E (ΔH_f(MINDO/3) = 2,6 kJ/mol; ΔH_f(MNDO) = 0,8 kJ/mol). Zur Berechnung der Grenzorbitale wurde daher von Konformation D ausgegangen. Da die Geometrien von Diazoalkanen, wie am Beispiel 355 und 356 gezeigt, offensichtlich vom MNDO-Programm besser reproduziert werden und da auch der Betrag des Verdrillungswinkels α im Vergleich mit dem nach MINDO/3 ermittelten Wert den experimentellen Verhältnissen in vergleichbaren Modellverbindungen eher gerecht wird, wurden an 357 unter Verwendung der MNDO-Konformation D alle weiteren Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt. Neben den Orbitalenergien der höchsten drei besetzten und der ersten zwei unbesetzten Molekülorbitale finden dort alle diejenigen MO's Berücksichtigung, die einen gewissen Beitrag des ψ_2-*) bzw. ψ_3-Orbitals *) aufweisen. Die Atomorbitalkoeffizienten der an der Diazomethyl-Einheit beteiligten Atome in diesen Orbitalen sowie der prozentuale Beitrag dieser Substruktur zum MO sind ebenfalls in Tabelle 16 aufgeführt. Es zeigt sich, daß von allen Rechenverfahren ein ψ_2-Typ-HOMO vorausgesagt wird. Die experimentell gefundene Destabilisierung des HOMO's beim Übergang von Diazomethan zum 2-Diazopropan ($\Delta E \approx 1{,}1$ eV) wird recht genau von CNDO/2 ($\Delta E \approx 1{,}6$ eV), HAM/3 ($\Delta E \approx 1{,}3$ eV) und STO-3G ($\Delta E \approx 1{,}0$ eV) wiedergegeben, während MINDO/3 und MNDO

*) Der Einfachheit halber sollen die einmal gewählten Bezeichnungen der Diazoalkan-π-Orbitale (vergl. S. 36) in Anlehnung an das Allylanion-System beibehalten werden.

355	CNDO/2 %	c_C	c_N	c_N	E	MINDO/3 %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO	99	-0,53	+0,70	-0,47	4,38	100	-0,55	+0,69	-0,47	2,19
LUMO					4,20					1,58
HOMO	99	+0,75	+0,15	-0,64	-11,19	100	+0,75	+0,15	-0,65	-7,99
SHOMO					-16,49					-11,33
SSHOMO					-20,00					-11,52

	MNDO %	c_C	c_N	c_N	E	HAM/3 %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO	100	+0,58	+0,64	-0,51	1,00	100	-0,52	+0,55	-0,49	-4,30
LUMO					0,60					-6,31
HOMO	100	+0,76	+0,18	-0,63	-8,67	100	+0,74	+0,15	-0,66	-8,89
SHOMO					-13,42					-13,88
SSHOMO					-16,49					-14,92

	STO-3G* %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO		-0,66	+0,88	-0,61	7,86
LUMO					6,89
HOMO		+0,74	+0,19	-0,66	-6,75
SHOMO					-13,03
SSHOMO					-15,45

356	CNDO/2 %	c_C	c_N	c_N	E	MINDO/3 %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO										
LUMO	87	-0,44	+0,67	-0,48	4,47	88	-0,44	+0,66	-0,50	1,57
HOMO	80	+0,67	+0,20	-0,56	3,76					1,41
SHOMO					-9,61	86	+0,71	+0,17	-0,57	-7,73
SSHOMO					-15,77					-10,86
					-17,29					-11,20

	MNDO %	c_C	c_N	c_N	E	HAM/3 %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO	94	-0,51	+0,63	-0,53	0,70	100	-0,54	+0,57	-0,48	-3,38
LUMO					0,51					-5,34
HOMO	92	+0,74	+0,19	-0,58	-8,54	97	+0,73	+0,18	-0,64	-7,65
SHOMO					-12,89					-12,31
SSHOMO					-13,80					-13,10

	STO-3G* %	c_C	c_N	c_N	E
NLUMO		-0,62	+0,79	-0,61	7,82
LUMO					7,30
HOMO		+0,71	+0,23	-0,64	-5,77
SHOMO					-12,11
SSHOMO					-13,55

* = nicht normiert

Tabelle 16

		CNDO/2					MINDO/3			
357	%	c_C	c_N	c_N	E	%	c_C	c_N	c_N	E
	51	-0,38	+0,46	-0,40	5,11	75	-0,46	+0,59	-0,44	1,99
					⋮					⋮
NLUMO					3,35	22	-0,12	+0,31	-0,33	1,02
LUMO	48	-0,26	+0,50	-0,39	3,09					0,95
HOMO	72	+0,62	+0,21	-0,54	-9,23	79	+0,66	+0,18	-0,56	-7,46
SHOMO					-12,80					-8,90
					-13,22					-9,03
					⋮					⋮
	13	-0,27	+0,06	+0,24	-14,79					⋮

		MNDO					HAM/3			
	%	c_C	c_N	c_N	E	%	c_C	c_N	c_N	E
	71	-0,49	+0,53	-0,44	1,00	70	-0,55	+0,49	-0,40	-2,64
					⋮					⋮
NLUMO	27	-0,17	+0,35	-0,34	0,02					-4,00
LUMO					-0,01					-5,14
HOMO	71	+0,64	+0,19	-0,51	-8,25	79	+0,65	+0,16	-0,58	-7,50
SHOMO					-9,47					-8,93
					-9,49					-9,07
					⋮					⋮
	22	+0,38	+0,03	-0,27	-9,80	12	+0,29	+0,04	-0,20	-9,36

358		CNDO/2					MINDO/3			
	%	c_C	c_N	c_N	E	%	c_C	c_N	c_N	
	36	-0,45	+0,34	-0,21	6,04	47	-0,46	+0,42	-0,29	
					⋮					
NLUMO	13	-0,16	+0,26	-0,20	3,10	20	-0,15	+0,33	-0,26	1
LUMO	50	-0,15	+0,53	-0,45	1,73	30	-0,09	+0,41	-0,35	0
HOMO	55	+0,56	+0,17	-0,46	-9,45	56	+0,57	+0,17	-0,46	-7
SHOMO					-11,10					-7
					-12,95					-9
					⋮					
	7	+0,19	-0,04	-0,17	-15,42	6	+0,19	-0,01	-0,16	-9
	26	+0,36	-0,11	-0,34	-16,46	25	-0,38	+0,05	+0,32	-10

		MNDO					HAM/3			
	%	c_C	c_N	c_N	E	%	c_C	c_N	c_N	
	45	-0,46	+0,39	-0,30	1,27	46	-0,53	+0,35	-0,24	-1
					⋮					
NLUMO	16	-0,17	+0,27	-0,24	-0,03	59	-0,14	+0,51	-0,56	-4
LUMO	34	+0,14	-0,41	+0,39	-0,70					-5
HOMO	52	+0,53	+0,19	-0,45	-8,10	53	+0,50	+0,18	-0,50	-7
SHOMO					-8,59					-8
					-9,45					-9
					⋮					
	3	+0,14	+0,01	-0,10	-10,13	2	+0,12	-0,01	-0,09	-9
	31	+0,46	+0,01	-0,32	-10,63	23	+0,39	-0,05	-0,27	-10

		STO-3G*			
	%	c_C	c_N	c_N	E
		-0,18	+0,28	-0,23	6,17
NLUMO					6,06
LUMO		-0,19	+0,57	-0,52	4,83
HOMO		-0,51	-0,22	+0,49	-5,36
SHOMO					-6,06
					-7,62
					⋮
		+0,12	+0,01	-0,10	-8,64
		+0,43	0,00	-0,33	-9,58

Tabelle 16 (Fortsetzung)

($\Delta E \simeq 0{,}4$ bzw. $\simeq 0{,}1$ eV) diesen Effekt unterbewerten. Die numerisch beste Übereinstimmung mit den experimentellen IP's liefern HAM/3-Rechnungen. ψ_3 ist nicht LUMO des Moleküls, vielmehr wird das orthogonale $\pi^*_{N=N}$ - Orbital durch Wechselwirkung mit den in gleicher Ebene befindlichen σ^* - Orbitalen soweit stabilisiert, daß es zum energieärmsten unbesetzten MO des Diazoalkans wird. Da dieses Orbital jedoch keine Bedeutung für die Regioselektivität im Zusammenhang mit Cycloadditionen hat, soll vereinbarungsgemäß immer dann vom "LUMO" gesprochen werden, wenn ψ_3 gemeint ist. Die Polarisierung der Grenzorbitale des Diazomethans schwächt sich nach Einführung der Methylgruppen ab. Die der LUMOs kehrt sich, in 355 ohnehin schwach ausgeprägt, im Fall von 356 um.

Elektronenaffinitäten eines Diazoalkans wurden erstmals in unserem Arbeitskreis in Zusammenarbeit mit G.DISTEFANO experimentell ermittelt [527]. Sie lassen sich jedoch unter bestimmten Annahmen auch aus UV-Spektren ableiten. So wird für Diazomethan ein Wert von EA = 1,8 eV angenommen, der dem aus der MINDO/3-Rechnung (EA = 2,19 eV) nahe kommt.

Aus Tabelle 16 geht weiterhin hervor, daß ψ_2 und ψ_3 in den jeweiligen Molekülorbitalen der Verbindungen 355 und 356 lokalisiert sind. Dies trifft für die aryl-substituierten Diazoalkane 357 und 358 nicht mehr zu. Bei der Analyse der Orbitalsequenzen im Diphenyldiazomethan erweist es sich als zweckmäßig, zunächst von einer (theoretischen) planaren Startgeometrie ($\alpha = \beta = 0^0$) auszugehen und in einem zweiten Schritt den Einfluß der Diederwinkeländerung zu untersuchen. Das Molekül weist C_{2v}-Symmetrie auf, die Molekülebene soll mit der xz-Ebene identisch sein. Beschränkt man sich zunächst auf die Betrachtung der Phenylgruppen, so bewirkt zunehmende Wechselwirkung zweier Benzolmoleküle eine Aufspaltung ihrer HOMOs in

ein bindendes b_2- und ein antibindendes a_1-Niveau. Die verbleibenden Benzol-HOMO-Orbitale weisen am Substitutionsort einen Knoten auf und vermögen daher nicht effektiv miteinander in Wechselwirkung zu treten. Sie ändern ihre Energie nicht. Das b_2-Orbital kann nun symmetriegerecht mit dem b_2-Orbital ($\equiv \psi_2$) des Diazomethans korrelieren, was zu einer Absenkung des ersteren und zu einer Anhebung des letzteren führt. Dreht man nun die Phenylreste gleichsinnig aus der Molekülebene heraus, so erfolgt eine Änderung der Molekülsymmetrie von C_{2v} nach C_2. Bezeichnet man die auf Grund der Wechselwirkung mit ψ_2 entstandenen Produktorbitale mit b^+ (bindende Kombination) und b^- (antibindende Kombination $\equiv$ HOMO(Diphenyldiazomethan)), so sollte mit zunehmender Vergrößerung des Diederwinkels eine Verringerung der mesomeren Wechselwirkung einhergehen und somit eine Destabilisierung von b^+ und eine Stabilisierung von b^- bewirken. Im Grenzfall (Konformation B) ist eine 100-proz. Lokalisierung von ψ_2 im HOMO des Moleküls zu erwarten. E_{HOMO} wird dann nur noch von den induktiven Effekten der orthogonalen Phenylreste beeinflußt. Der beschriebene Trend wird von den Ergebnissen der MNDO-Rechnungen an den Konformationen C und D bestätigt (Abb. 19), wie ein Vergleich der Orbitalenergien zeigt. Aus Abb. 19 geht weiterhin hervor, daß sich die MO-Energien der Konformationen D und E nur unwesentlich unterscheiden. Das a-Niveau erfährt bei der Rotation der Phenylgruppen eine Absenkung unterhalb der der Benzol-Orbitale, wahrscheinlich auf Grund der bindenden Wechselwirkung zwischen den ipso-C-Atomen. Gleichzeitig bleiben die Benzol-Orbitale von diesem Prozeß unbeeinflußt. Der destabilisierende induktive Effekt der Phenylgruppe ($\sim$ 0,1 - 0,2 eV) wird durch Vergleich der Orbitalenergien der Konformation F mit denen des Phenyldiazomethans 359 deutlich.

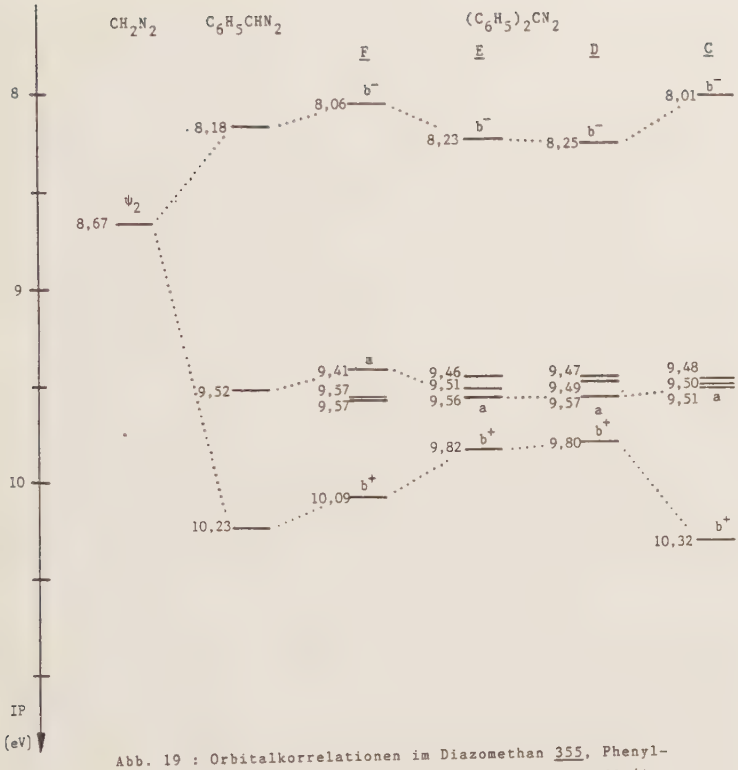
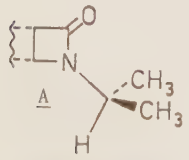


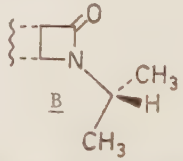
Abb. 19 : Orbitalkorrelationen im Diazomethan 355, Phenyldiazomethan 359 und Diphenyldiazomethan 358 (in Abhängigkeit von den Konformationen C - F) nach MNDO

3.5 Berechnete Strukturparameter von 2-Azabicyclo(2.2.0)-hex-5-enen

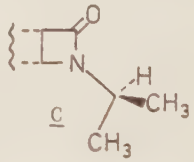
Nachdem nun ungefähre Vorstellungen von der elektronischen und geometrischen Struktur der Diazoalkane bestehen, soll sich nun das Interesse den Dipolarophilen 49, 221 - 223 und 317 zuwenden. Auch hier soll zunächst ein Eindruck von der Geometrie der Moleküle gewonnen werden. Die Strukturen der Bicyclen wurden dazu im Rahmen der MINDO/3- und MNDO-Programme berechnet. Auf Grund fehlender Symmetrieelemente (Symmetriegruppe C_1) sind alle Parameter uneingeschränkt optimiert worden. Dort, wo infolge freier Drehbarkeit der Substituenten des Stickstoffatoms mehrere Rotamere denkbar sind, konzentrierte sich die Betrachtung auf das jeweils thermodynamisch stabilste Konformer, obgleich die Unterschiede in den Bildungswärmen z.T. recht gering ausfallen. So wurden z.B. für die Rotameren A - C von 223 Bildungwärmen von 85,1 kJ/mol, 86,0 kJ/mol und 91,5 kJ/mol berechnet (nach MNDO). Die Ergebnisse der Optimierungen sind an Hand ausgewählter Bindungslängen und -winkel in Tabelle 17 (Anhang 4) aufgeführt. Entsprechende Parameter des Azetidins 248c ($R = CO_2CH_3$) und der Lactame 279a ($R = H$) [542] und 279b ($R = CH_3$) [542] finden ebenso Berücksichtigung in Tabelle 17 wie die berechneten [512,543] und experimentellen [544] Daten des Cyclobutens (8). Sie ermöglichen, den Einfluß der Anellierung auf die Geometrie des Cyclobutengerüstes in Abhängigkeit von der jeweiligen Rechenmethode zu erkennen.



A



B



C

Aufmerksamkeit verdient die Konformation der C=C - Doppelbindung in den genannten bicyclischen Hexenen. Es interessiert

insbesondere die Frage, ob im Rahmen der Näherungsverfahren analog zu den symmetrisch cis-3,4-disubstituierten Cyclobutenen [498] eine Pyramidalisierung der olefinischen C-Atome zu erwarten ist. Aus Gründen der Anschaulichkeit und z.T. in Anlehnung an die Literatur wurden zu diesem Zweck die in Abb. 20 definierten Winkel gewählt.

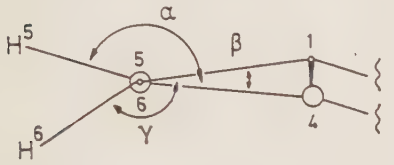


Abb.20 a : Seitenansicht der bicylischen Verbindungen 49, 221 - 223 und 317. mit Blick entlang der C6→C5 - Bindung

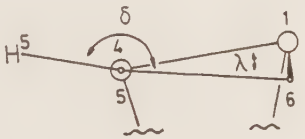


Abb. 20 b : Frontansicht der selben Verbindungen mit Blick entlang der C5→C4 - Bindung

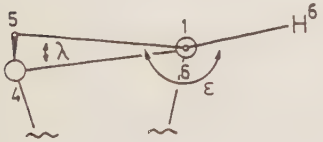
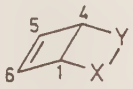


Abb. 20 c : Frontansicht der selben Verbindungen mit Blick entlang der C6→C1 - Bindung



		X : N-H Y : C=O	X : N-CH_3 Y : C=O	X : N-i-Pr Y : C=O	X : O Y : C=O	X : N-E *) Y : CH_2	X : N-E *) Y : N-E
α	MNDO	179.6	179.5	179.5	179.6	179.6	180.1
	MINDO/3	179.4	178.9	179.1	179.2	179.7	180.9
γ	MNDO	180.7	180.5	180.4	179.9	180.7	180.8
	MINDO/3	178.9	179.1	179.0	177.5	178.7	181.5
δ	MNDO	179.7	179.6	179.5	179.6	179.6	180.1
	MINDO/3	179.4	179.0	179.2	179.3	179.7	180.9
ε	MNDO	180.6	180.5	180.4	179.9	180.6	180.7
	MINDO/3	178.9	179.1	179.1	177.6	178.8	181.5
β	MNDO	0.7	0.5	0.4	0.5	0.9	0.0
	MINDO/3	0.8	0.8	0.8	0.7	1.2	0.7
λ	MNDO	0.7	0.5	0.4	0.5	0.9	0.0
	MINDO/3	0.7	0.7	0.8	0.7	1.2	0.7

*) E : CO_2CH_3

Tabelle 18 : Bindungs- und Diederwinkel (^{0}) gemäß Abb. 20

Die Auswertung der in Tabelle 18 präsentierten Ergebnisse läßt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Das Cyclobutenfragment der betrachteten Verbindungen weicht nur geringfügig von der Planarität ab ($\beta, \lambda \leq 1{,}2^0$); MINDO/3-Rechnungen sagen dabei größere Effekte voraus als MNDO-Rechnungen.

2) Die Pyramidalisierung der olefinischen C-Atome ist signifikant. Auch hier wird die Abweichung von der (idealen) planaren Koordinationssphäre der olefinischen C=C - Bindung von MINDO/3 stärker bewertet.

3) Die Rechenverfahren unterscheiden sich grundsätzlich in Hinblick auf die Richtung der Pyramidalisierung. Während MNDO für 49, und 221 - 223 exo-ständige Olefin-H-Atome er-

mitteln, resultieren aus MINDO/3-Rechnungen exo-H5 - und endo-H6 - Atome. Wählt man Startgeometrien mit deutlich 'out of plane'-ständigen H5 und H6 ($\alpha = 170^0$, $\gamma = 190^0$; $\alpha = 190^0$, $\gamma = 170^0$), so lassen sich die oben beschriebenen Ergebnisse qualitativ reproduzieren.

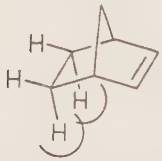
4) Das Lacton 317 weist gemäß MNDO eine nahezu planare Konformation der C=C - Doppelbindung auf (Abweichung von der idealen Planarität $\leq 0{,}4^0$). MINDO/3 dagegen berechnet eine pyramidale Geometrie um C6 mit einem deutlich endoständigen H6 (Abweichung $\sim 2{,}5^0$) und einem weniger ausgeprägt exo-ständigen H5 ($\sim 0{,}7^0$).

5) Gemäß MINDO/3 wächst mit steigender Elektronegativität von X die endo-Pyramidalisierung von C6 (X : NH $\sim$ N-CH_3 $\sim$ N-i-Pr < N-CO_2CH_3 < O).

Dem Phänomen der Pyramidalisierung olefinischer und carbonylischer Doppelbindungen wurde schon recht früh besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei zunächst das Norbornen-System, dessen ungewöhnliche Reaktivität [545,546] und exo-Stereoselektivität [545,546] bei nucleophilen [547,548,549,550], elektrophilen [551,552] und radikalischen [553,554] Additionsreaktionen einer Deutung bedurfte. Tatsächlich existieren experimentelle Strukturuntersuchungen an Norbornenderivaten [555], syn- [556,557] und anti-Sesquinorbornenderivaten [556], Hexamethyl-Dewar-Benzol [558] und Acetamid [559], die eine z.T. sehr drastische Pyramidalisierung der Doppelbindung nachweisen. Die Ursachen dieses Phänomens werden auf verschiedene Effekte zurückgeführt.

A) H.C.BROWN [560] und P.v.R.SCHLEYER [561] führen die bevorzugte exo-Selektivität des Norbornens in elektrophilen Additionsreaktionen auf sterische Hinderungen zwischen den Methylen- H-Atomen an C5 und C6 und einem auf der

endo-Seite angreifenden potentiellen Elektrophil sowie auf Torsionswechselwirkungen zwischen den olefinischen und den Brückenkopf-H-Atomen (H1 und H4) zurück. Der letztgenannte Effekt sollte demnach zu einer Abwinkelung der olefinischen H-Atome in Richtung endo-Position führen und damit gleichzeitig den Angriff des Elektrophils von der exo-Seite erleichtern.



B) Die elektronische Natur dieses Torsionseffektes wurde von K.N.HOUK et al. postuliert [501]. Modellrechnungen an substituierten Propenderivaten zeigten, daß die Pyramidalisierung stets in die Richtung der Bindung orientiert ist, die annähernd ekliptisch zum π-System ausgerichtet ist (s. Abb. 21). Die olefinische CH-σ-Bindung selbst nimmt dann in Bezug auf die allylischen CX(CY, CZ)-σ-Bindungen eine gestaffelte Konformation ein. Als treibende Kraft in diesem Prozeß wird die 4-Elektronen 'Closed shell repulsion' besetzter σ-CH- und σ-CX(CY, CZ)-Bindungen angesehen. Das Ausmaß der Pyramidalisierung wird von den Substituenten X und R bestimmt: Je elektronegativer X (und damit je tiefer σ^*_{CX}), um so größer die Pyramidalisierung. Offensichtlich wird dieser Prozeß durch die stabilisierende 2-Elektronen $\pi\ \sigma^*_{CX}$ -Wechselwirkung begünstigt. Elektronenliefernde Substituenten R verleihen dem Kohlenstoffatom C2 annähernd carbanionischen Charakter und fördern somit pyramidale Koordinationssphären an diesem Atom. Umgekehrt verringert sich dieser Effekt, wenn R zunehmend elektronenziehend wird. C2 erhält dann mehr oder weniger carbokationischen Charakter, wodurch planare Strukturen bevorzugt werden.

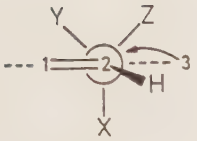


Abb. 21

C) Sterisch anspruchsvolle Substituenten in cis-1,2-disubstituierten Olefinen vermögen ebenfalls Anlaß zu Pyramidalisierungen sein [562]. Im ungestörten Ethylen befinden sich sämtliche Atome in einer Ebene, die maximale Überlappung der p-Atomorbitale ist gewährleistet (s. Abb. 22 a). Wird nun ein Paar vicinaler H-Atome durch große Substituenten ersetzt, so führt dies zunächst zu einer Verdrillung der π-Bindung um die C-C-Achse (s. Abb. 22 b). Damit einher geht ein Verlust an Überlappung der p-AO's. Dieser Effekt kann weitgehend kompensiert werden, wenn die olefinischen C-Atome rehybridisieren (s. Abb. 22 c).

Abb. 22a

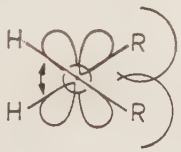


Abb. 22b

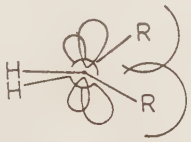


Abb. 22c

D) Pyramidalisierungen in C=C-Systemen lassen sich auch als Folge von Winkelspannungseffekten auffassen [563]. In einem ungestörten, planaren Ethylen-Molekül beträgt der HCC-Winkel $\alpha = \gamma$ ebenso wie der HCH-Winkel β annähernd 120^0. Verringert man α, etwa indem man die Ethylen-Einheit in ein relativ kleines Ringsystem einbaut, so vergrößern sich

zwangsläufig β und γ. Der dadurch erhöhten Winkelspannung vermag das System auszuweichen, indem es die verbliebenen Substituenten aus der Bindungsebene drängt, um somit β und γ zu verringern. Das Resultat dieses Vorgangs sind pyramidalisierte olefinische C-Atome (Abb. 23).

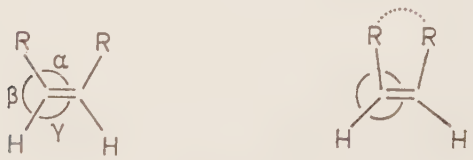


Abb. 23

In der MO-Betrachtungsweise führt die Winkeländerung zu einer Erniedrigung der σ^*_{CH}-Niveaus. Die stabilisierende 2-Elektronenwechselwirkung mit dem π-System kann nur dann erfolgen, wenn durch Pyramidalisierung der olefinischen C-Atome eine ausreichende Überlappung gewährleistet ist.

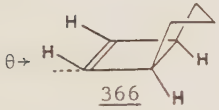
E) Norbornen und ähnliche Systeme weisen auf der exo-Seite als Folge der Rehybridisierung der olefinischen C-Atome höhere Elektronendichte auf als auf der endo-Seite. Dieser Effekt, von K.FUKUI 'nonequivalent orbital extension' genannt [564] und von C.L.LIOTTA als 'orbital distortion' bezeichnet [565,566,567], beruht nach Ansicht der Autoren auf das Einmischen von s-und σ_p-Orbitalen in das π-HOMO des Moleküls und wird für die stereochemischen Eigenschaften der Substanzklasse verantwortlich gemacht.

F) Nach dem Konzept des 'orbital tilting' [568] verursacht die stabilisierende Wechselwirkung des besetzten $\pi(CH_2)$-Orbitals der Methylen-Brücke mit den unbesetzten $\sigma^*(C_1C_2)$ bzw. $\sigma^*(C_4C_3)$ des Norbornengerüstes sowie die destabilisierende 4-Elektronenwechselwirkung zwischen $\pi(CH_2)$ und

dem $\pi_{C=C}$ - Orbital ein Herausdrehen der vinylischen σ_{C-H} - Bindungen unterhalb der C1-C2-C3-C4-Ebene des Norbornengerüstes (Abb. 24)

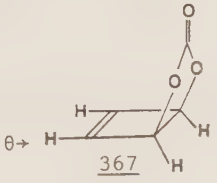
Abb. 24 (nach Lit. [568])

G) Pyramidalisierungen der olefinischen C-Atome in symmetrisch substituierten Cyclobutenderivaten 366 - 368 sind, wie bereits erwähnt, nach R.GANDOLFI, A.RASTELLI und Mitarbeitern hauptsächlich als Folge von 'through space'-Wechselwirkungen zwischen dem $\pi_{C=C}$ - Orbital und den σ_{C-X} - bzw. σ_{C-H} - Bindungen aufzufassen [498]. Auf die Natur dieser Wechselwirkungen wird nicht näher eingegangen.



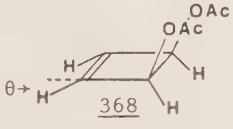
366

θ *) 5,1 (5,5)



367

0,6 (0,3)



368

3,2 (3,0)

*) Winkel θ(°) nach STO-3G und CNDO/2 (in Klammern) [498]

Neben experimentellen Strukturdaten liegt eine Vielzahl rechnerischer Geometrieoptimierungen des Norbornens und dessen Derivate [569,570,571,572,573,574] sowie einiger Cyclobutenderivate [498] und Dewarbenzole [569,574] vor. Es zeigt sich, daß STO-3G - Rechnungen im allgemeinen Bindungskonstanten stärker berücksichtigen [575,576] und Pyramidalisierungseffekte mithin unterbewerten, wie am Beispiel des Norbornadiens demonstriert werden kann (STO-3G/ exp. : θ = 178,3° [501] / 175,9° - 177,7° [577,578,579]).

Um zu überprüfen, ob und inwieweit die von uns verwendeten Näherungsverfahren, MINDO/3 und MNDO, mit den nach STO-3G optimierten Pyramidalisierungseffekten vergleichbare Resultate liefern, wurde die Geometrie des Dewarbenzols berechnet.

	θ
MNDO	179,8°
MINDO/3	178,4°
STO-3G	177,3° [501,574]

Abb. 25

Die Ergebnisse zeigt Abb. 25. Es kann festgestellt werden, daß sowohl MNDO als auch MINDO/3 in Übereinstimmung mit der STO-3G Geometrie die gleiche Pyramidalisierungsrichtung voraussagen. Der geringste Effekt wird auch hier wiederum durch das MNDO-Programm ermittelt. Eine deutlichere Abweichung von der Planarität der C=C - Bindung errechnet das MINDO/3-Programm, wenngleich sie immernoch im Verhältnis zu STO-3G unterbewertet wird.

Wie hat man sich die in Abschnitt G) (s.o.) beschriebene σ-π-Wechselwirkung vorzustellen?

Wir bieten folgende Interpretation an:

Zunächst sollen die σ-σ-Beziehungen zweier vicinaler C-H - Bindungen des Ethans untersucht werden [580,581]. Auf Grund der freien Drehbarkeit der Methylgruppen um die C-C - Einfachbindung lassen sich in Bezug auf σ_{CH}-σ_{CH} - Wechselwirkungen prinzipiell drei Konformationstypen A - C konstruieren (Abb. 26).

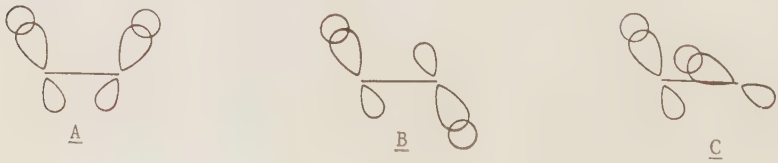
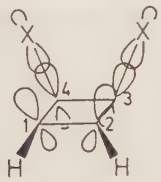


Abb. 26

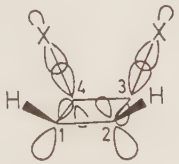
In den Konformationen A und B sind beide σ_{CH}-Bindungen syn- bzw. antiperiplanar angeordnet. Konformation C stellt gauche-ständige σ_{CH}-Bindungen dar.

Sind beide σ-Orbitale mit Elektronen besetzt, so wird sich die 4-Elektronen-Repulsion in der Reihenfolge A → C infolge abnehmender Überlappung verringern. Berücksichtigt man die stabilisierende 2-Elektronen-Wechselwirkung zwischen dem besetzten σ_{CH}-und einem unbesetzten σ^{*}_{CH}-Orbital, so sollte nun die antiperiplanare Konformation B die beste Überlappungsmöglichkeit bieten. Die schlechteste Überlappung ist auch hier durch die gauche-Konformation C gegeben. Beide Typen der Wechselwirkungen tragen dazu bei, daß Ethan vorzugsweise in der gestaffelten (staggered) Konformation vorliegt [580,581].

Im nächsten Schritt sollen die am Beispiel des Ethans getroffenen Überlegungen auf π/σ-Wechselwirkungen in symmetrisch cis-3,4-disubstituierten Cyclobutenderivaten übertragen werden. Dazu ersetzt man eine σ_{CH}-Bindung durch ein p-Atomorbital, dem ein mehr oder weniger großer s-Anteil beigemischt wurde, als Teil eines $\pi_{C=C}$-Systems, etwa der C=C - Doppelbindung im Cyclobuten. Die andere σ_{CH}-Bindung wird durch σ_{CX} ersetzt. Betrachtet man zunächst Cyclobutenderivate, deren Substituenten X einen relativ großen Abstand aufweisen, so können die lokalisierten π- bzw. σ-Orbitale auf zwei Arten wechselwirken.



A'



C'

Abb. 27

Konformation A' entspricht einer synperiplanaren Anordnung der betrachteten Bindungssysteme (analog Konformation A im Ethan) und weist anti- ("exo"-) ständige vinylische H-Atome auf. In Konformation C' sind die Bindungssysteme gauche-ständig orientiert mit H-Atomen in der syn- ("endo"-) Position. Eine antiperiplanare Anordnung B' ist aus elektronischen Gründen nicht realisierbar.

Eine C'-ähnliche Geometrie sollte nun von solchen Cyclobutenderivaten eingenommen werden, deren Substituenten X zu einem hohen σ_{CX}-Niveau und damit zu einer geringen Energiedifferenz $E_\pi - E_\sigma$ Anlaß geben, da in dieser Konformation die destabilisierende π/σ-Wechselwirkung auf Grund mangelnder Überlappung minimal ausfällt. Umgekehrt führen elektronegative Substituenten mit niedrigen σ^*_{CX}-Niveaus zu stabilisierenden 2-Elektronen-π/σ^*-Wechselwirkungen, sodaß derartige Cyclobutene infolge der im Vergleich zur gauche-Konformation besseren Überlappung A' präferieren. Diese Ergebnisse befinden sich in gute Übereinstimmung mit den berechneten (STO-3G, CNDO/2) Geometrien sowie dem stereochemischen Verhalten der Verbindungen 366 und 368 [498]. Das hohe σ_{CC}-Niveau (σ_{CC} liegt über dem σ_{CO}-Niveau) führt in 366 zu einer destabilisierenden π/σ_{CX}-Korrelation und somit zu Konformation C' mit endo-ständigen H1- und H2-Atomen. Demzufolge wird der Angriff eines Dipolarophils von der anti-Seite begünstigt, wie experimentell gezeigt werden ka(siehe Seite 51). Das niedrige σ^*_{C-O} - Niveau in 368 ($\sigma^*_{C-O} < \sigma^*_{C-}$ bewirkt eine stabilisierende π/σ^*-Wechselwirkung mit bevorzugter Konformation A'. Auch hier wird die Rechnung durch das Experiment bestätigt: Umsetzung von 368 mit Diazomethan führt ausschließlich zum syn-Addukt [498].

Verringert sich der Abstand der Substituenten X (was gleichbedeutend mit der Verkleinerung des Diederwinkels C1-C2-C3-X3 ist) in Konformation A', so verändert sich die Koordinationssphäre der olefinischen C-Atome zunehmend in Richtung planarer Geometrie, wie an Hand Abb. 27 leicht nachvollzogen werden kann. Gleichzeitig gewinnt jedoch auch die antiperiplanare Anordnung der π- und σ-Bindungssysteme (Konformation B' bzw. B) immer stärker an Einfluß. Wie am Beispiel des Ethans gezeigt, vermag diese auf Grund der Überlappungsverhältnisse π/σ^*-Wechselwirkungen besser zu stabilisieren. Beträgt der Diederwinkel C1-C2-C3-X3 90°, so liegen vergleichbare Ver-

hältnisse wie die von K.N.HOUK et al. am Propen-Modell beschriebenen vor. Die olefinischen H-Atome befinden sich demnach in endo-Position (s. Abb. 28).

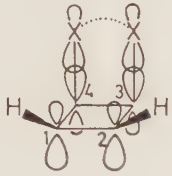


Abb. 28

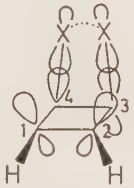


Abb. 29

Es bleibt festzuhalten, daß sich im Falle elektronegativer Substituenten X die Pyramidalisierungsrichtung bei Annäherung der Substituenten von exo-ständigen H-Atomen (großer Abstand X-X) zu endo-ständigen H-Atomen (kleiner Abstand X-X) ändert. Dabei wird offensichtlich ein Zustand überschritten, in dem die olefinischen C-Atome planare Geometrie aufweisen. Dieser Fall ist anscheinend in Verbindung 367 annähernd realisiert. Die π/σ-Wechselwirkung in Konformation C' wird bei Annäherung der Substituenten X infolge zunehmender Überlappung stärker destabilisierend wirken, doch wird sie auch in der ungünstigeren antiperiplanaren Anordnung des π-σ_{CX} - Systems nur geringen Einfluß auf die endo-Position der olefinischen H-Atome haben (s. Abb. 28). Auch dieser Befund befindet sich in guter Übereinstimmung mit den HOUK'schen Ergebnissen, nach denen z.B. im 1-Buten (Abb. 21; X = CH_3) endo-pyramidalisierte C-Atome berechnet wurden.

Eine weitere, geringfügige Verringerung des Abstandes der Substituenten X gibt der repulsiven 4-Elektronen-Wechselwirkung Gelegenheit, diesem Zwang durch Einnahme einer gauche-Konformation des π-σ_{CX} - Systems wie in Abb. 29 dargestellt auszuweichen. Dieser Prozeß führt zu exo-ständigen H-Atomen an der C=C-Bindung. Die Position der entsprechenden H-Atome im 2-Elektronen-Fall bleibt bei weiterer Annäherung von X unbeeinflußt.

Nähern sich nun die Substituenten in einem Maße an, wie es im Dewarbenzol oder extrem im Bicyclo(2.1.0)pent-2-en (Abb. 30) verwirklicht ist, so wird zunehmend die 4-Elektronen-Wechselwirkung zwischen dem π-System und der (Brücken-) σ_{C3-C4}-Bindung dominierend. Diese Wechselwirkung wird begünstigt, weil zum einen die Energiedifferenz $\Delta E = E_\pi - E_\sigma$ auf Grund der steigenden Energieniveaus der zunehmend gespannteren σ_{C3-C4}-Bindung abnimmt und zum anderen die Überlappung zwischen dem π-System und der σ_{C3-C4}-Bindung größer wird, da letztere durch die erzwungene Geometrie aus der Ebene des Cyclobutengerüstes herausgedrängt wird (Abb. 30). Folglich wird sich das π-System so orientieren, daß es bezüglich der σ_{C3-C4}-Bindung gauche-ständig angeordnet ist. Dies führt zwangsläufig zu endo-ständigen H-Atomen.

Abb. 30

Es zeigt sich, daß im Einklang mit diesem Befund 10 z.B. von Diimin, einem effektiven Elektrophil, ausschließlich auf der exo-Seite, dem Ort größter Elektronendichte [564], angegriffen wird (Gl.95) [582].

10 369 370

Ebenso führt die Umsetzung von 10 mit Dipolen ausnahmnslos zu exo-Addukten [583].

Auf der Grundlage der vorangestellten Überlegungen lassen sich die MINDO/3-Geometrien der olefinischen C=C-Doppelbindung in den 2-Heterobicyclo(2.2.0)hexenen 49, 221 - 223 und 317 als Folge der Wechselwirkungen lokalisierter π- und σ_{C-C} - Bindungen einerseits und lokalisierter π- und σ^*_{C-N} - bzw. σ^*_{C-O} - Bindungen andererseits auffassen. Einflüsse freier Elektronenpaare, wie sie etwa in Cyclobutenen mit X = Cl, OR, NR_2 u.ä. zu erwarten wären, oder benachbarter π-Systeme (Dewarbenzol, 221 - 223, 317 etc.) finden in diesem Modell keine Berücksichtigung und lassen sich auf der Basis der vorliegenden Rechnungen nicht deuten.

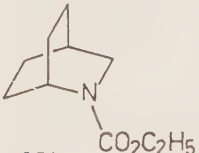
3.6 Grenzorbitale von 2-Heterobicyclo(2.2.0)hex-5-enen

3.6.1 Photoelektronenspektrum von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49)

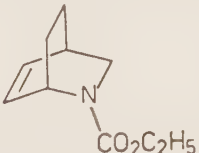
Die Analyse der PE-Spektren komplexer Moleküle konzentriert sich im allgemeinen auf die Ionisierungsenergien der höchsten besetzten Molekülorbitale, da diese im Rahmen des FMO-Modells die Reaktivität des Moleküls entscheidend prägen. Zwei Substrukturen des bicyclischen Urethans 49 sollten prinzipiell zu Ionisierungspotentialen < ∿ 11 eV beitragen. Es sind dies zum einen die Carbamat-Gruppierung $R_2N\text{-}CO_2R'$ mit ihren Stickstoff- und Sauerstoff-'lone pairs' sowie ihrem π-System, zum anderen das Cyclobuten-Fragment, dessen $\pi_{C=C}$ - System im Hinblick auf Cycloadditionsreaktionen interessiert.

Photoelektronenspektren von Urethanen sind in der Literatur bislang nur an wenigen Beispielen untersucht worden [584]. Dabei erfolgte die Zuordnung der Ionisierungsereignisse in den Heterocyclen 371 - 373 in Anlehnung an HAM/3-Rechnungen (s. Tabelle 19). Dieselbe Orbitalsequenz (IP $n_N < n_O < \pi_{OO}$)

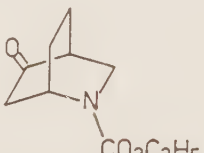
wird auch in Verbindung 49 von allen im Zusammenhang mit dieser Arbeit benutzten Näherungsverfahren reproduziert (vergl. Tabelle 20).



371



372



373

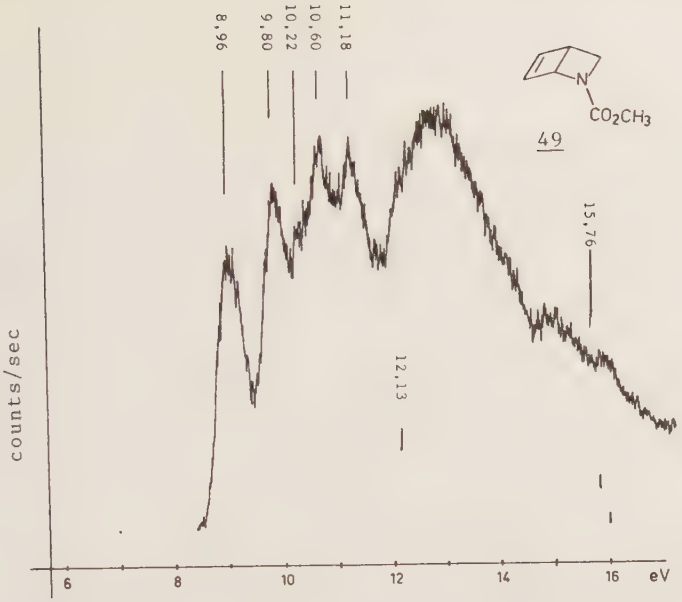
	371	372	373
IP_1	8,43(n_N)	8,52(n_N)	8,89($n_N - \lambda n_{O'}$)
IP_2	9,67(n_O)	9,47($\pi_{C=C}$)	9,29($n_N + \lambda n_{O'}$)
IP_3	10,50(π_{OO})	9,91(n_O)	10,12(n_O)
IP_4	11,03	10,34(π_{OO})	10,65(π_{OO})
IP_5		10,91	11,40

Tabelle 19 : Ionisierungspotentiale der Carbamate 371, 372 und 373 (in eV) nach Lit. [584].

Zur Interpretation des PE-Spektrums von 49 (Abb. 31) wurde zusätzlich das gesättigte N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo-[2.2.0]hexan 374 dargestellt und dessen Ionisierungspotentiale gemessen.

In Übereinstimmung mit den semiempirischen Näherungsverfahren ist das erste Ionisierungsereignis in 49 (IP_1 = 8,96 eV) und 374 (IP_1 = 8,73 eV) einer Elektronenabstraktion aus dem n_N-Orbital zuzuschreiben. Auch hier liefern HAM/3-Rechnungen die geringste numerische Abweichung (ΔIP(exp. - HAM/3) = 0,07 eV (49) und 0,08 eV (374)). Der stabilisierende Einfluß der neu hinzugekommenen C=C-Doppelbindung auf n_N in 49 ist mit 0,23 eV nicht unbeträchtlich.

Das Elektronenpaar des Sauerstoffatoms (n_O) wird in 49 nach MNDO und STO-3G deutlich stabiler als das $\pi_{C=C}$-MO bewertet.



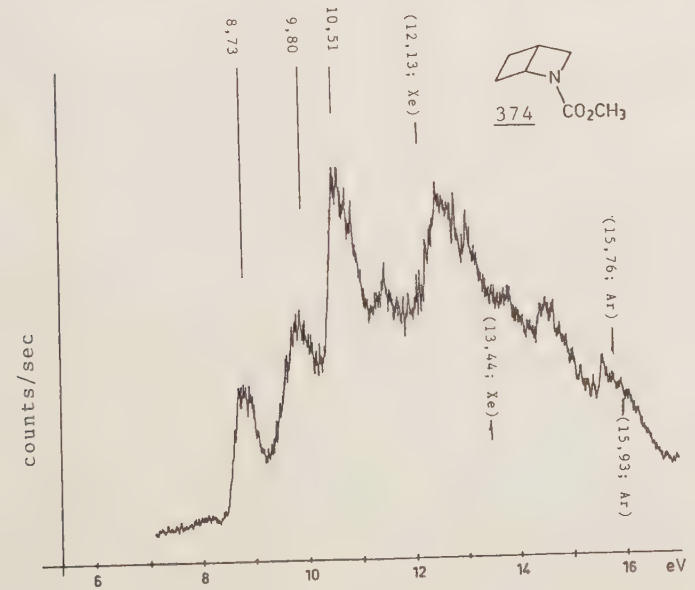


Abb. 31 (oben) : He(I)-PE-Spektrum von 49

Abb. 32 (unten) : He(I)-PE-Spektrum von 374

	IP_i			ε_i		
i	exp.	CNDO/2	MINDO/3	MNDO	HAM/3	STO-3G
1	8,96(n_N)	11,94(n_N)	9,15(n_N)	10,23(n_N)	9,03(n_N)	7,47(n_N)
2	9,80(n_O)	12,44	9,49	10,26($\pi_{C=C}$)	9,34(n_O)	8,27($\pi_{C=C}$)
3	10,22($\pi_{C=C}$)	13,79($\pi_{C=C}$)	10,04($\pi_{C=C}$)	11,23(n_O)	9,54($\pi_{C=C}$)	8,74(n_O)
4	10,60(π_{OO})	14,16(π_{OO})	10,49(σ)	11,62(π_{OO})	10,34(π_{OO})	9,16(π_{OO})
5	11,18	14,30	10,76(σ)	12,08(σ_{C-C})	11,07	10,73(σ_{C-C})
6		15,05	10,98(π_{OO})	12,80	11,46(σ)	11,07

Tabelle 20 : Ionisierungspotentiale (IP_i) und berechnete Eigenwerte (ε_i) (in eV) von 49.

	IP_i			ε_i	
i	exp.	CNDO/2	MINDO/3	MNDO	HAM/3
1	8,73(n_N)	11,98(n_N)	9,21(n_N)	10,17(n_N)	8,88(n_N)
2	9,80(n_O)	12,39	9,64	11,18(n_O)	9,22(n_O)
3	10,51(π_{OO})	13,60(n_O)	10,29(σ)	11,62(π_{OO})	10,26(π_{OO})
4	11,45	14,22	10,74(σ)	11,81(σ_{C-C})	10,61(σ_{C-C})
5		14,48	11,00(π_{OO})	12,50	11,32

Tabelle 21 : Ionisierungspotentiale (IP_i) und berechnete Eigenwerte (ε_i) (in eV) von 374.

Das CNDO/2-Programm ermittelt sowohl in 49 als auch in 374 stark delokalisierte Molekülorbitale, jedoch weist auch hier das dritte MO in 49 $\pi_{C=C}$-Charakter ($\sim$ 37%) auf.

Die zweiten Ionisierungspotentiale in 49 und 374 sind energiegleich und lassen sich dem n_O-Orbital zuordnen. Der durch den Einbau der Doppelbindung erzielte stabilisierende Effekt auf die Lage des Carbonyl-Sauerstoff-lone-pairs kann a priori als gering betrachtet werden. Diese Annahme wird durch den Vergleich der entsprechenden Energieeigenwerte $\Delta\varepsilon = \varepsilon_3(49) - \varepsilon_2(374) = 0{,}08$ eV (MNDO) bzw. $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2(49) - \varepsilon_2(374) = 0{,}12$ eV (HAM/3) bestätigt. Dabei liegt der Wert von $IP_2 = 9{,}8$ eV im von den Verbindungen 371 und 372 vorgegebenen Erwartungsbereich.

Die Ionisation von n_O in 374 ist mit der Anregung einer Schwingung verbunden ($\nu \sim 670\ cm^{-1}$). Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine asymmetrische C-O-C - Streckschwingung, wie sie im IR-Spektrum im Bereich ν_{as} = 1100 - 1300 cm^{-1} der Carbonsäureester beobachtet wird.

Die Banden bei 10,5 - 10,6 eV (IP_4(49) und IP_3(374)) können in Übereinstimmmung mit den verwendetetn Rechenmethoden und den experimentellen Befunden in den Heterocyclen 371, 372 und 373 den π_{OO}-Orbitalen zugeordnet werden. Auch hier läßt sich in 374 eine deutliche Feinstruktur feststellen ($\nu \sim 940\ cm^{-1}$).

Das Auftreten einer 'zusätzlichen' Bande in Verbindung 49 bei IP_3 = 10,22 eV weist auf das $\pi_{C=C}$-Orbital hin. Diese, im Vergleich zum Bicyclo(2.2.0)hex-2-en ($IP_{\pi(C=C)}$ = 9,4 eV [585]) ungewöhnlich ausgeprägte Stabilisierung wird auch im 2,3-Diazabicyclo(2.2.0)hex-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester 55 ($IP_{\pi(C=C)}$ = 10,15 eV [65]) beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß allein HAM/3 und CNDO/2 die richtige Orbitalsequenz der ersten vier Ionisierungspotentiale voraussagt. CNDO/2 überbewertet die Stabilität sämtlicher MO auf drastische Weise ($\Delta IP \sim 2,5 - 3,5$ eV). Während nach HAM/3 das erste IP annähernd dem experimentellen Wert entspricht, werden die folgenden Molekülorbitale als zu instabil berechnet. Vertretbare MO-Energien werden weiterhin von MINDO/3 angegeben, doch schiebt dieses Näherungsverfahren zwei σ-Orbitale zwischen $\pi_{C=C}$ und π_{OO}.

3.6.2 Berechnete Grenzorbitale von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49)

In Tabelle 22 finden sich die Ergebnisse der SCF-Rechnungen nach CNDO/2, MNDO, MINDO/3, HAM/3 und STO-3G. Es sind die Energiewerte und Koeffizienten der jeweiligen Kohlenstofatome

49		CNDO/2				MINDO/3			
		%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
	NLUMO				5,28	79	0,62	0,63	1,24
	LUMO	80	0,65	0,62	3,99	7	0,22	0,17	0,18
	HOMO				-11,94				-9,15
	SHOMO				-12,44	27	0,38	0,35	-9,49
	SSHOMO	37	0,39	0,47	-13,79	51	0,49	0,52	-10,04

	MNDO				HAM/3			
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
NLUMO				1,45				-2,93
LUMO	90	0,68	0,66	0,45	100	0,72	0,70	-4,04
HOMO				-10,23				-9,03
SHOMO	74	0,59	0,63	-10,26				-9,34
SSHOMO				-11,23	71	0,58	0,61	-9,54

	STO-3G*			
	%	c_5	c_6	E
NLUMO				9,23
LUMO		0,77	0,75	7,67
HOMO				-7,47
SHOMO		0,52	0,52	-8,27
SSHOMO		0,28	0,30	-8,74

Tabelle 22 : Grenzorbitaldaten für 49 (Energieeigenwerte E in eV; Lokalisierung der Orbitale an den angegebenen Atomen in %)

in den Positionen 5 und 6 angegeben. Nur diejenigen Molekülorbitale finden Berücksichtigung, die einen $\pi_{C=C}$-Anteil (in %) aufweisen. Von den dazwischen liegenden MOs wird nur die Energie aufgeführt.

Es zeigt sich, daß

1.) die Delokalisation der Orbitale von den Rechnungen unterschiedlich wiedergegeben werden. So sind gemäß MNDO und HAM/3 74 % bzw. 71 % des Molekülorbitals als $\pi_{C=C}$-Orbital charakterisiert, während in CNDO/2 das entsprechende MO lediglich 37 % $\pi_{C=C}$-Anteil aufweist. MINDO/3 und STO-3G dagegen errechnen ein über zwei MOs verteiltes $\pi_{C=C}$-Orbital.

2.) Das $\pi^*_{C=C}$-Orbital ist in allen Rechnungen als LUMO eindeutig lokalisiert (Anteil $\pi^*_{C=C} \geq 80$ %). Eine Ausnahme macht lediglich das MINDO/3-Verfahren, welches zwar im LUMO einen geringen $\pi^*_{C=C}$-Anteil angibt, jedoch das $\pi^*_{C=C}$ hauptsächlich als NLUMO plaziert.

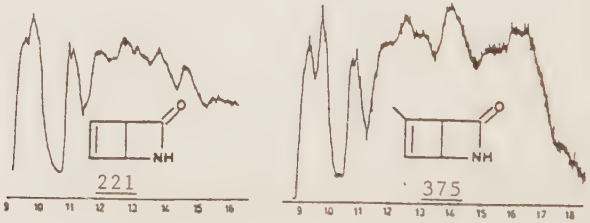
3.) Die Polarisierung ($\Delta c = c_5 - c_6$) der besetzten $\pi_{C=C}$-Orbitale ist durchweg schwach ausgeprägt, wobei C6 den größten Koeffizienten aufweist (CNDO/2, MNDO und HAM/3). Die delokalisierten $\pi_{C=C}$-Orbitale (MINDO/3 und STO-3G) zeigen jeweils unterschiedliche Polarisierungen: Während im zweiten, stabileren π-Typ-MO ebenfalls C6 den größeren Beitrag leistet, verhalten sich die Koeffizienten im ersten π-Typ-MO wie $c_5 = c_6$ (STO-3G) bzw. $c_5 > c_6$ (MINDO/3).

4.) Die Polarisierung der unbesetzten $\pi^*_{C=C}$-Orbitale wird ebenfalls von allen Rechnungen als gering wiedergegeben, wobei in Umkehrung der Ergebnisse im Falle der $\pi_{C=C}$-MO jetzt C5 den größeren Koeffizienten aufweist. MINDO/3 kommt auch hier zu abweichenden Resultaten: Zwar entspricht die Polarisierung des LUMO dem beschriebenen Trend, sie kehrt sich jedoch im NLUMO (mit dem weitaus größeren $\pi^*_{C=C}$-Anteil) um ($c_5 < c_6$).

Elektronenaffinitäten von 49 sind bislang nicht gemessen worden. Setzt man jedoch voraus, daß sich $EA_{\pi(C=C)}$* im Bicyclo(2.2.0)-hex-2-en (13) ebensowenig vom $EA_{\pi(C=C)}$* im Cyclobuten (8) ($EA_{\pi(C=C)}$*(8) = -2,00 eV [586]) unterscheidet wie die Ionisierungspotentiale der $\pi_{C=C}$-Orbitale beider Carbocyclen (IP(8) = 9,43 eV [587]; IP(13) = 9,4 eV [585]) und weiterhin, daß die Stabilisierung des $\pi_{C=C}$-Orbitals beim Übergang 13 → 49 (IP ≃ 0,8 eV) sich im gleichen Maße auf $\pi^*_{C=C}$ auswirkt, so sollte für 49 ein Wert von $EA_{\pi(C=C)}$* ∿ 1,2 eV zu erwarten sein. Diese grobe Näherung stimmt recht genau mit dem von MINDO/3 errechneten Betrag überein.

3.6.3 Photoelektronenspektren von 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-onen

2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (221) und das 5-Methyl-Analog 375 wurden erst in jüngster Zeit photoelektronenspektroskopisch untersucht (Abb. 33) [588]. Die von R.A.AITKEN et al. auf der Basis von ab initio - Rechnungen getroffene Zuordnung der Ionisierungsereignisse ($IP(n_O) < IP(\pi_N)$) widerspricht der in Lactamen beobachteten Orbitalsequenz ($IP(\pi_N) < IP(n_O)$) [542,590,591]. Zieht man Acetamide als Modellsubstanzen zur Interpretation der PE-Spektren cyclischer Amide heran, so läßt sich in der Reihe Acetamid, N-Methylacetamid und Dimethylacetamid eine zunehmende Destabilisierung des π_N-Orbitals feststellen, die bereits auf der Stufe des N-Methylacetamids zu einer Umkehr der Orbitalfolge führt ($IP(n_O) < IP(\pi_N) \rightarrow IP(\pi_N) < IP(n_O)$) [592,593].

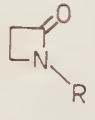


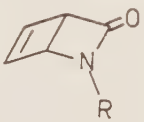
IP_1	9,39(n_O)	9,22(n_O)
IP_2	9,9 (LP_{NCO})	9,7 (LP_{NCO})
IP_3	11,0 (π_{CC})	10,8 (π_{CC})

Abb. 33 : He(I)-PE-Spektren, Ionisierungspotentiale (in eV) und Zuordnung der Banden nach Lit. [588].

Das PE-Spektrum von 223 (Abb. 34) zeigt eine intensive Bande bei ∿ 9 eV und eine weniger ausgeprägte Bande bei ∿ 10,5 eV. Aus den Flächenverhältnissen kann geschlossen werden, daß die erste Bande zwei Ionisierungsereignissen zuzuschreiben ist. Das Signal bei 10,53 eV zeigt deutlich Feinstruktur ($\nu \approx 1250\ cm^{-1}$), welche auf Schwingungsanregung der Carbonyl-Gruppe im Kation (M^+) von 223 zurückgeführt werden kann. Schwingungsfeinstrukturen ähnlicher Größenordnung werden bei der Ionisierung des n_O cyclischer und acyclischer Carbonsäureamide beobachtet [590,592]. Es liegt daher nahe, die Ionisierungsbande IP_3 = 10,53 eV dem n_O-Orbital zuzuordnen.

Der stabilisierende Einfluß der Cyclobuten-Anellierung auf n_O läßt sich am Vergleich der nach MNDO berechneten Energien für n_O in den Lactamen 279, 280, 221 und 222 ermessen.





R = H	$\varepsilon(n_O)$ *)	11,01 eV	11,81 eV	$\Delta\varepsilon$ = 0,80 eV
R = CH_3	$\varepsilon(n_O)$ *)	10,95 eV	11,47 eV	$\Delta\varepsilon$ = 0,52 eV

*) nach MNDO

Unter der Voraussetzung, daß die experimentellen Ionisierungspotentiale von n_O in den Verbindungen 279 ($IP(n_O)$ = 10,18 eV) und 280 ($IP(n_O)$ = 9,80 eV) richtig zugeordnet sind [590] und daß sich die Stabilisierung $\Delta\varepsilon$ in dem berechneten Rahmen bewegt, sollten die Ionisierungen aus dem n_O-Orbital der bicyclischen Lactame 221 - 223 im Bereich $IP(n_O)$ ∿ 10 - 11 eV erfolgen.

Nach D.A.SWEIGART und D.W.TURNER handelt es sich bei π_N um ein nichtbindendes Orbital und sollte daher Anlaß für ein scharfes Signal im PE-Spektrum sein [592]. Der steile Anstieg der ersten Bande (IP_1 = 8,95 eV) läßt auf eine Ionisierung aus diesem Orbital schließen. Die Annahme wird von allen verwendeten Näherungsverfahren bestätigt (Tabelle 23).

In weitgehender Übereinstimmung mit den Rechnungen erfolgt das zweite Ionisierungsereignis bei geringfügig niedrigerer Energie (IP_2 = 9,18 eV). Nach MNDO, MINDO/3 und STO-3G erfolgt der Prozeß aus einem Molekülorbital, in dem hauptsächlich das $\pi_{C=C}$-Orbital lokalisiert ist. Eine abweichende Reihenfolge liefert HAM/3 mit einem im Vergleich zu $\pi_{C=C}$ wesentlich instabileren n_O. Auch CNDO/2 gibt dem zweiten MO nicht unbeträchtlichen n_O-Charakter (≈ 32 %).

223

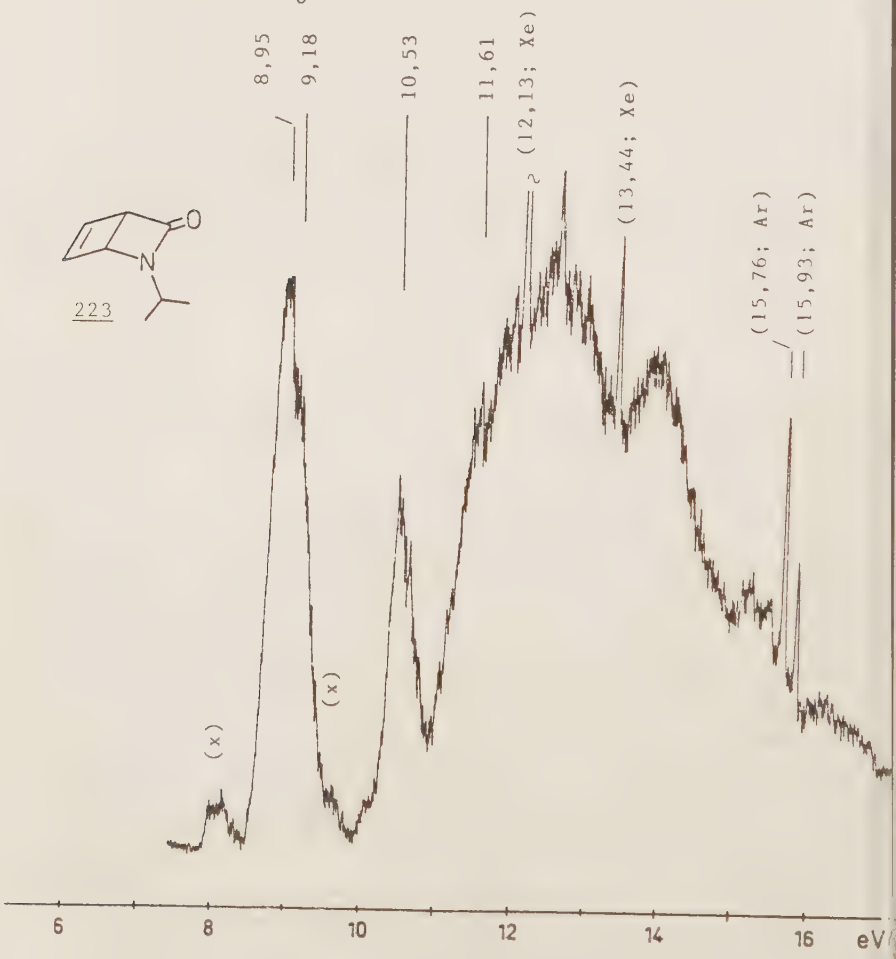


Abb. 34 : He(I)-PE-Spektrum von 223 ((x) = N-Isopropyl-2-pyridon

i	IP_i exp.	CNDO/2	MINDO/3	ε_i MNDO	HAM/3	STO-3G
1	8,95(π_N)	11,56(π_N; 65)	8,99(π_N; 66)	9,91(π_N; 73)	9,02(π_N; 69)	7,23(π_N)
2	9,18(π_{CC})	12,20(n_O; 32)	9,19(π_{CC};31)	10,08(π_{CC}; 71)	9,24(n_O; 36)	7,62(π_{CC})
3	10,53(n_O)	12,80(σ_{CC}; 45)	9,80	11,29(n_O)	10,04(π_{CC}; 49)	9,46(n_O)
4	11,61	14,24	10,47(σ)	12,18(σ_{CC})	11,35(σ_{CC}; 51)	10,80(σ_{CC})
5		15,02	10,90	12,48	11,64	11,54

Tabelle 23 : Ionisierungspotentiale (IP_i) und berechnete Energieeigenwerte (ε_i) (in eV) von 223; Orbitalzuordnung und Lokalisierung (%) in Klammern. STO-3G ist nicht normiert.

3.6.4 Berechnete Grenzorbitale von 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-onen

Betrachtet man die in Tabelle 24 dargestellten Grenzorbitaldaten der Heterobicyclen 221 - 223 und 317, so fällt sofort die ausgeprägte Delokalisierung der Orbitale auf. $\pi_{C=C}$ ist über die jeweils drei höchsten besetzten MOs verteilt und kann mitunter nicht eindeutig als solches identifiziert werden (CNDO/2). Auch die ersten unbesetzten MOs weisen einen hohen $\pi^*_{C=C}$ - Anteil auf.

Es zeigt sich, daß die Lokalisierung sowohl von $\pi_{C=C}$ als auch von $\pi^*_{C=C}$ in der Reihe der N-Substituenten R = H → CH_3 → i-Pr zunimmt. So trägt z.B. gemäß MNDO die $\pi_{C=C}$ - Bindung nur 47 % zum HOMO in 221 (R = H) bei, während der Anteil in 222 (R = CH_3) 58 % (SHOMO) und in 223 (R = i-Pr) bereits 71 % (SHOMO) ausmacht.

Ähnlich wie im bicyclischen Carbamat 49 stellt $\pi^*_{C=C}$ im Wesentlichen das LUMO der Verbindung dar. Hier wie dort liefert

MINDO/3 die umgekehrte Reihenfolge, so daß sich in 222 und 223 der Schwerpunkt von $\pi^*_{C=C}$ im NLUMO befindet.

Bei den Reaktivitäts- und Regioselektivitätsbetrachtungen müssen daher neben den LUMO- und HOMO-Niveaus weitere besetzt und unbesetzte Molekülorbitale Berücksichtigung finden.

Das HOMO im bicyclischen Lacton 317 wird nach MINDO/3, MNDO und HAM/3 übereinstimmend $\pi_{C=C}$ - Charakter aufweisen (Tabelle 24). Die IPs der Referenzsubstanzen Bicyclo(2.2.0)hex-2-en 13 (IP($\pi_{C=C}$) = 9,4 eV [585]) und β-Propiolacton 376 (IP(n_O) = 10,78 eV und IP(π_{OO}) = 11,30 eV [594,595]) lassen unter der Annahme, daß nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen auftritt, Ionisierungspotentiale für 317 in den erwähnten Bereichen erwarten. Die von A.SCHWEIG et al. veröffentlichten experimentellen Daten (IP_1 = 10,06 eV, IP_2 =11,0 eV und IP_3 = 11,48 eV) [596] vermögen den theoretischen Betrachtungen nicht im vollen Umfang zu entsprechen. Insbesondere das $\pi_{C=C}$ - MO wird mit 10,06 eV zu stabil bewertet (zum Vergleich: IP($\pi_{C=C}$) = 9,18 eV in 223). Auf Grund des ungewöhnlichen thermischen Verhaltens dieser Verbindung kann vermutet werden, daß es sich bei den publizierten PE-Daten um die des tricyclischen Ketons 319 handelt [588].

		CNDO/2				MINDO/3			
		%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
317	NLUMO	24	0,40	0,29	4,62	31	0,36	0,43	1,63
	LUMO	65	0,57	0,56	3,54	55	0,55	0,50	0,71
	HOMO	19	0,26	0,35	-12,85	42	0,40	0,51	-9,67
	SHOMO	21	0,31	0,34	-12,97	11	0,28	0,16	-10,16
	SSHOMO	25	0,30	0,40	-13,44	29	0,27	0,47	-10,52

		MNDO				HAM/3			
		%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
	NLUMO	8	0,24	0,15	0,86	18	0,34	0,25	-4,81
	LUMO	87	0,65	0,67	0,07	98	0,72	0,68	-5,28
	HOMO	75	0,60	0,63	-10,51	41	0,42	0,49	-10,32
	SHOMO	18	0,34	0,26	-11,56	25	0,35	0,35	-11,13
	SSHOMO	13	0,08	0,35	-11,71	20	0,25	0,37	-11,37

Tabelle 24 : Grenzorbitaldaten für 221 - 223 und 317 (Energieeigenwerte E in eV; Lokalisierung der Orbitale an den angegebenen Atomen in %).

		CNDO/2				MINDO/3		
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
221 NLUMO	35	0,46	0,37	4,86	40	0,43	0,46	1,31
LUMO	55	0,53	0,52	3,66	49	0,52	0,47	0,88
HOMO	11	0,20	0,26	-12,07	28	0,32	0,42	-9,26
SHOMO	41	0,44	0,46	-12,89	24	0,28	0,40	-9,46
SSHOMO	15	0,21	0,32	-13,13	11	0,28	0,18	-10,25

		MNDO				HAM/3		
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
NLUMO	11	0,26	0,20	0,98	62	0,58	0,54	-4,43
LUMO	86	0,66	0,65	0,19	59	0,55	0,53	-4,85
HOMO	47	0,45	0,52	-10,22	22	0,27	0,38	-9,60
SHOMO	35	0,42	0,42	-10,57	32	0,39	0,41	-10,15
SSHOMO	19	0,30	0,32	-11,81	29	0,38	0,38	-10,71

	STO-3G*		
	%	c_5	c_6	E
NLUMO		0,47	0,36	8,57
LUMO		0,67	0,67	7,18
HOMO		0,36	0,43	-7,89
SHOMO		0,35	0,35	-8,29
SSHOMO		0,36	0,35	-9,95

		CNDO/2				MINDO/3		
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
222 NLUMO	30	0,43	0,33	4,95	53	0,50	0,53	1,22
LUMO	60	0,55	0,54	3,68	29	0,41	0,36	0,64
HOMO	10	0,16	0,27	-11,74	8	0,06	0,27	-9,05
SHOMO	19	0,26	0,35	-12,56	35	0,39	0,44	-9,27
SSHOMO	26	0,35	0,37	-12,99	16	0,33	0,23	-10,06

		MNDO				HAM/3		
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
NLUMO	10	0,26	0,19	1,19	31	0,42	0,36	-4,04
LUMO	86	0,66	0,65	0,28	91	0,68	0,66	-4,51
HOMO	17	0,23	0,34	-10,00	12	0,17	0,30	-9,17
SHOMO	58	0,53	0,55	-10,22	23	0,30	0,37	-9,56
SSHOMO	24	0,36	0,34	-11,47	45	0,50	0,45	-10,29

	STO-3G*		
	%	c_5	c_6	E
NLUMO		0,45	0,33	8,84
LUMO		0,69	0,69	7,34
HOMO		0,09	0,25	-7,44
SHOMO		0,45	0,47	-7,78
SSHOMO		0,41	0,38	-9,66

Tabelle 24 (Fortsetzung)

		CNDO/2				MINDO/3			
		%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
223	NLUMO	26	0,41	0,31	5,07	57	0,52	0,55	1,25
	LUMO	63	0,57	0,56	3,78	25	0,37	0,33	0,60
	HOMO	9	0,13	0,28	-11,56	7	0,05 –	0,26	-8,99
	SHOMO	12	0,20	0,27	-12,02	31	0,37	0,42	-9,19
	SSHOMO	29	0,38	0,39	-12,80	18	0,34	0,25	-9,80

	MNDO				HAM/3			
	%	c_5	c_6	E	%	c_5	c_6	E
NLUMO	9	0,25	0,17	1,33	22	0,36	0,30	-3,73
LUMO	86	0,66	0,65	0,35	100	0,72	0,70	-4,26
HOMO	8	0,12	0,27	-9,91	14	0,20	0,32	-9,02
SHOMO	71	0,55	0,64	-10,08	16	0,24	0,32	-9,24
SSHOMO	27	0,39	0,35	-11,29	49	0,52	0,47	-10,04

	STO-3G*		
	%	c_5	c_6	E
NLUMO		0,43	0,31	9,01
LUMO		0,70	0,69	7,44
HOMO		0,07	0,24	-7,23
SHOMO		0,43	0,47	-7,62
SSHOMO		0,43	0,38	-9,47

Tabelle 24 (Fortsetzung)

3.7 Regiochemie der Diazoalkan-Addition an 2-Azabicyclo-(2.2.0)hex-5-en - Derivaten

Unter Zuhilfenahme der reduzierten KLOPMAN-SALEM-Gleichung (Gl.89) lassen sich mit den berechneten Grenzorbitalenergien und Atomorbital-Koeffizienten der Edukte (Tabelle 16, 22 und 24) im Rahmen der Störungstheorie Aussagen über die zu erwartende Regioselektivität der Cycloaddition treffen. Eine genauere Analyse berücksichtigt die unterschiedlichen Resonanzintegrale β, die nach der MULLIKEN'schen Näherungsformel (s. Seite 46) unter Verwendung der in den jeweiligen Rechenverfahren benutzten Parameter χ_X sowie der Überlappungsintegrale S berechnet werden können. Letztere lassen sich der Literatur [597,598] entnehmen und sind unter der Annahme σ-artiger Überlappung zweier p-AO in Tabelle 25 aufgeführt.

r	S_{CC}	S_{CN}
150	0,332	0,313
175	0,296	0,253
200	0,238	0,189
250	0,125	0,093
300	0,057	0,034

Tabelle 25 : Überlappungsintegrale S in Abhängigkeit vom Abstand r (in pm)

	χ_C	χ_N	Lit.
CNDO/2	21,0	25,0	486
MINDO/3	9,69	11,78	485
MNDO	7,93	20,50	511

Tabelle 26 : χ_X (in eV) in den verschiedenen Näherungsverfahren

χ_X kann aus Tabelle 26 unter Hinweis auf die jeweilige Literatur entnommen werden.

Legt man der Regioselektivitätsbetrachtung einen konzertierten und synchronen Reaktionsmechanismus [393] mit einem 2-Ebenen-Übergangszustand [417], in dem die Reaktionszentren einen Abstand von 200 pm aufweisen, zugrunde, so resultieren die in

Tabelle 27 dargestellten Resonanzintegrale β_{CC} und β_{CN}.

	β_{CC}	β_{CN}
CNDO/2	5,00	4,35
MINDO/3	2,31	2,03
MNDO	1,89	2,69

Tabelle 27 : Resonanzintegrale β_{CC} und β_{CN} (in eV) für r = 200 pm

Die Berechnung der Stabilisierungsenergie ΔE soll auf zwei verschiedenen theoretischen Niveaus erfolgen. In Näherung I wird der Unterschied der Resonanzintegrale vernachlässigt, sodaß G1.89 zur Anwendung gelangt. Näherung II ermittelt ΔE mit vollständigem Wechselwirkungsterm der reduzierten KLOPMAN-SALEM-Gleichung (G1.88).

3.7.1 Regioselektivitätsbetrachtungen am System N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49)/Diazoalkan

Aufgrund der je nach SCF-Rechnung und Dipol unterschiedlich bewerteten Delokalisierungen in den Grenzorbitalen müssen für Regioselektivitätsbetrachtungen die in Abb. 35 definierten Orbitalwechselwirkungen herangezogen werden. Dabei beziehen sich die Begriffe 'HOMO' und 'LUMO' auf die Allyl-Typ-Grenzorbitale im Diazoalkan bzw. auf die $\pi_{C=C}$-Typ-Orbitale im Dipolarophil. A - F beschreiben die Beziehungen besetzter Grenzorbitale des Dipols mit unbesetzten Grenzorbitalen des Olefins G - M die der unbesetzten Dipol-FMOs mit besetzten Dipolarophil-Orbitalen.

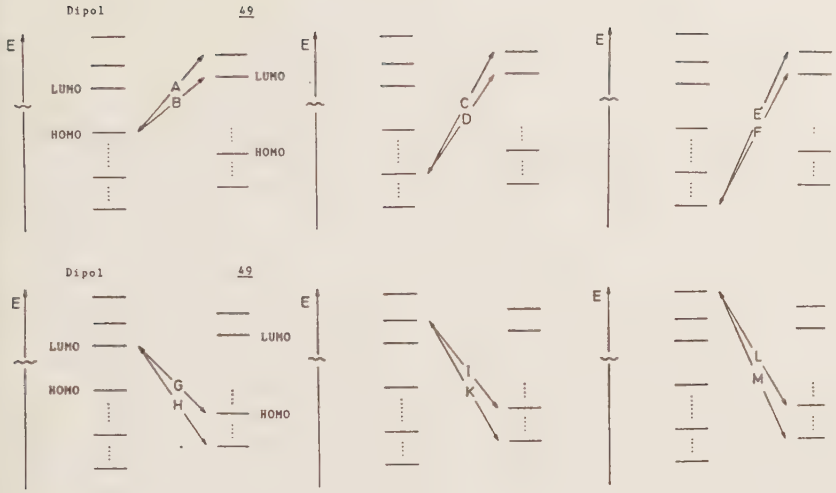


Abb. 35 : Grenzorbitalwechselwirkungen im System 49/Diazoalkan

Die für die jeweilige Wechselwirkung relevante MO-Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ zeigt Tabelle 28. Ihr kann entnommen werden, daß die Cycloadditionsreaktion von 49 mit den Diazoalkanen 355 und 356 dem SUSTMANN-Typ-I (HOMO-Dipol-kontrolliert) zuzuordnen ist ($\Delta\varepsilon(B) < \Delta\varepsilon(G)$). Das gleiche gilt sinngemäß auch für Diphenyldiazomethan (357) und 9-Diazofluoren (358), doch muß hier die unterschiedliche Bewertung der delokalisierten Orbitale berücksichtigt werden. Es fällt weiterhin auf, daß sich die betrachtete Reaktion in der Reihe 355 → 358 einem SUSTMANN-Typ-II annähert (MINDO/3, MNDO). Abweichend hiervon plaziert CNDO/2 Diazomethan (355) zwischen 357 und 358.

		Δε										
	Dipol	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
CNDO/2	355		15,18					18,17					
	356		13,60					17,55					
	357		13,22		18,78			16,88		18,90			
	358		13,44		19,41		20,45	15,55		16,89		19,83	
MINDO/3	355	9,23	8,17					11,68	12,23				
	356	8,97	7,91					11,06	11,61				
	357	8,70	7,64					10,51	11,06	11,48	12,03		
	358	8,50	7,44	11,02	9,96	11,51	10,45	9,87	10,42	10,49	11,04	11,94	12,47
MNDO	355		9,12					11,23					
	356		8,99					10,96					
	357		8,70		10,25			10,28		11,26			
	358		8,55		10,58		11,08	9,56		10,23		11,53	

Tabelle 28 : MO-Energiedifferenzen (in eV) im System 49/Diazoalkan

	Dipol **)		ΔΔE *) A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	Σ ***)
CNDO/2	355	(I)		3,84					-2,27						1,57
		(II)		2,34					-1,08						1,26
	356	(I)		3,80					1,44						5,24
		(II)		1,48					-0,19						1,29
	357	(I)		2,67		0,31			3,44		0,06				6,48
		(II)		1,18		0,15			0,48		-0,21				1,60
	358	(I)		2,89		0,14		0,26	7,96		0,06		-5,50		5,81
		(II)		1,09		0,00		0,20	1,45		0,00		-1,46		1,28
MINDO/3	355	(I)	-1,90	3,34					1,53	-2,02					0,95
		(II)	-0,17	0,30					0,13	-0,17					0,09
	356	(I)	-2,50	4,42					-1,12	1,47					2,27
		(II)	-0,19	0,33					0,00	0,00					0,14
	357	(I)	-1,75	3,11					-1,97	2,59	0,34	-0,45			1,87
		(II)	-0,15	0,26					-0,08	0,10	0,06	-0,08			0,11
	358	(I)	-1,67	2,97	-0,12	0,21	-0,46	0,78	-2,54	3,32	-0,94	1,24	2,34	-0,10	2,30
		(II)	-0,13	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,10	0,12	-0,03	0,04	0,14	-0,19	0,08
MNDO	355	(I)		5,31					-3,32						1,99
		(II)		-0,24					0,30						0,06
	356	(I)		6,30					1,64						7,94
		(II)		-0,14					0,49						0,35
	357	(I)		4,60		1,87			4,12		-2,02				8,57
		(II)		-0,13		0,00			0,35		0,23				0,45
	358	(I)		2,45		0,24		2,64	6,76		1,37		-5,15		8,31
		(II)		-0,14		0,00		0,00	0,53		0,15		-0,04		0,50

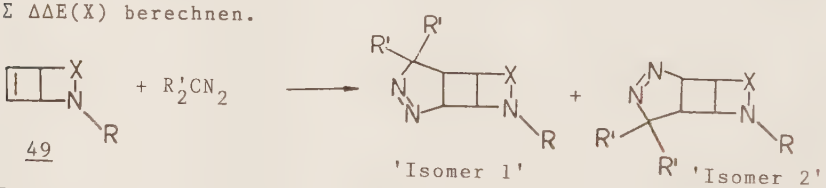
*) ΔΔE = ΔE(Isomer 1) - ΔE(Isomer 2)

**) (I) : $\beta_{CC} = \beta_{CN}$: ΔΔE ($\times 10^{-4}$ eV)
(II): $\beta_{CC} \neq \beta_{CN}$: ΔΔE ($\times 10^{-2}$ eV)

***) $\Sigma = \sum_{X=A}^{M} \Delta\Delta E(X)$

Tabelle 29 : Unterschiede in den Stabilisierungsenergien (ΔΔE) nach der reduzierten KLOPMAN-SALEM-Gleichung in Abhängigkeit von den jeweiligen MO-Wechselwirkungen (Abb. 35)

In der Reaktion von 49 mit Diazoalkanen (G1.96) soll dasjenige Regioisomer mit 'Isomer 1' bezeichnet werden, das die Azo-Gruppe 'syn'-ständig zum Stickstoffatom in 49 aufweist. Das Regioisomer mit 'anti'-ständiger Azo-Gruppe wird 'Isomer 2' genannt. Zusammen mit den Atomorbital-Koeffizienten c (Tabelle 16, 22, 24), den Resonanzintegralen β (Tabelle 27) und den Grenzorbitalseparationen (Tabelle 28) lassen sich nach den reduzierten KLOPMAN-SALEM-Gleichungen die in Tabelle 29 aufgeführten Unterschiede in den Stabilisierungsenergien Σ ΔΔE(X) berechnen.



(96)

49

R = CO_2CH_3
X = CH_2

Es zeigt sich, daß, unabhängig von Näherung und Rechenverfahren, 'Isomer 1' das bevorzugte Regioisomer darstellt, ein Resultat, das auch experimentell beobachtet wird. Beschränkt man sich auf CNDO/2 und MINDO/3 sowie auf Näherung I der MNDO-Rechnungen, so läßt sich dieses Ergebnis qualitativ auch durch strikte Betrachtung der HOMO/LUMO-Beziehungen (Wechselwirkung B und G) reproduzieren. Die Wahl der ungewöhnlichen Resonanzintegrale β (bzw. der Parameter X_X) im MNDO-Programm bewirkt, daß die korrekte Orientierung hauptsächlich von der LUMO-Dipol-Polarisierung wiedergegeben wird.

Die quantitative Erfassung der Stabilisierungsenergien ist naturgemäß durch die in den Näherungen unterschiedliche Berücksichtigung der Resonanzintegrale beeinflußt; die Differenz beträgt etwa eine Zehnerpotenz. Die Absolutwerte sind allerdings wegen der zahlreichen Näherungen und Annahmen wenig aussagekräftig, doch gestatten sie innerhalb einer Reaktions-

serie im Vergleich untereinander Aussagen über die Regioselektivität der Reaktion. Dabei wird deutlich, daß im betrachteten System gemäß Näherung (I) Diazomethan (355) die geringste, Diphenyldiazomethan (357) die größte Selektivität aufweist. Auch wenn man den Einfluß der Resonanzintegrale berücksichtigt (Näherung (II)), erweist sich die Selektivität von 355 als relativ gering. Für die verbleibenden Dipole 356, 357 und 358 kommen die angewendeten Rechenverfahren zu unterschiedlichen Resultaten: Nach MNDO sollte bei der Umsetzung gemäß Gl.96 in der Reihenfolge 356 → 357 → 358 steigende Anteile an Isomer 1 anfallen, die umgekehrte Reihenfolge sagt MINDO/3 voraus. CNDO/2 läßt bei der Umsetzung von 49 mit 357 den größten Anteil an Isomer 1 entstehen.

3.7.2 Regioselektivitätsbetrachtungen am System 2-Azabicyclo-(2.2.0)hex-5-en-3-on/Diazoalkan

In Analogie zum System 49/Diazoalkan sollen mit Hilfe semiempirischer Rechenmethoden (CNDO/2, MINDO/3 und MNDO) Voraussagen für die Regioselektivität der Cycloaddition von Diazoalkanen an N-substituierte 2-Azabicyclohexenone getroffen werden. Dabei konzentriert sich das Interesse auf die Modellreaktionen der Dipole 355 - 358 mit dem N-Isopropyl-Derivat 223 sowie des Diphenyldiazomethans 357 mit dem unsubstituierten Photopyridon 221. Wie jedoch bereits in Kapitel 3.6.4 ausgeführt, ist das $\pi_{C=C}$ - Orbital in den 2-Azabicyclohexenonen 221 - 223 über

drei Molekülorbitale verteilt. Es erweist sich daher für Regioselektivitätsbetrachtungen als notwendig, weitere Wechselwirkungen zwischen den unbesetzten Dipol-MOs und den besetzten Molekülorbitalen des Dipolarophils zu berücksichtigen und neu zu definieren (Abb. 36). Die Bezeichnung der Isomeren erfolgt in Anlehnung an G1.96.

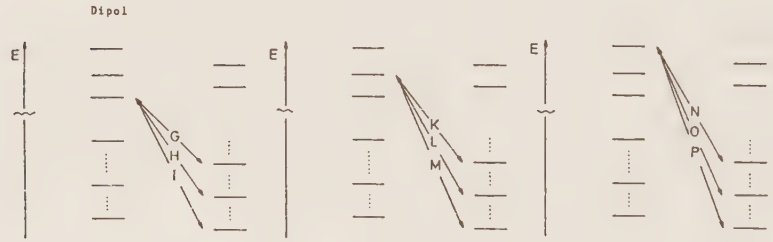


Abb. 36 : Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen den unbesetzten MOs des Dipols und den besetzten MOs der 2-Azabicyclohexenone 221 - 223.

Tabelle 30 gibt die Unterschiede in den Stabilisierungsenergien ($\Delta\Delta E$) der Isomere 1 und 2 in Abhängigkeit von der MO-Wechselwirkung, dem Rechenverfahren sowie von der Näherung (mit und ohne Berücksichtigung unterschiedlicher Resonanzintegrale) wieder.

Auch hier wird deutlich, daß die HOMO-LUMO-Wechselwirkungen (B und G) die Regioselektivität zumeist nur unwesentlich beeinflussen. Eine Beschränkung auf diese Beziehungen würde z.T. zu qualitativ widersprüchlichen Voraussagen hinsichtlich der Isomerenverteilung führen. Entscheidender sind im Falle der arylsubstituierten Diazoverbindungen 357 und 358 Wechsel-

wirkungen zwischen den unbesetzten Dipol-MOs und den besetzten Molekülorbitalen der Dipolarophile (G - P).

Nach CNDO/2 und MNDO sollte im Rahmen der Näherungen (I) und (II) vorzugsweise das Isomer 1 gebildet werden, wobei die hinsichtlich der Selektivität die Reihenfolge 355 < 356 < 357 < 358 (nach MNDO) eingehalten wird. Auch das MINDO/3-Programm zeigt, daß Diazomethan (355) bei der Umsetzung mit 223 im Vergleich mit den anderen Diazoalkanen die geringste Selektivität aufweist und hier sogar einen Überschuß an Isomer 2 voraussagt. Die Unterschiede in den Stabilisierungsenergien erweisen sich jedoch insbesondere nach dem MINDO/3-Verfahren als recht gering. Sie umfassen gemäß Näherung (II), also unter alleiniger Berücksichtigung des vollständigen Wechselwirkungsterms der KLOPMAN-SALEM-Gleichung, maximal 3,1 kJ/mol (0,0326 eV).

Der Einfluß der N-Alkylierung wird am Vergleich der Cycloaddition von 221 und 223 mit Diphenyldiazomethan deutlich. Obgleich quantitativ nur geringe Unterschiede feststellbar sind (< 0,3 kJ/mol), zeigt gemäß CNDO/2 und MNDO 223 das ausgeprägtere Selektivitätsverhalten. Demgegenüber sind nach MINDO/3 bei der Umsetzung von 221 mit 357 die größeren Anteile an Isomer 1 zu erwarten.

	CNDO/2			MINDO/3			MNDO		
		ΔΔE **)			ΔΔE **)			ΔΔE **)	
	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)
A	16,26	6,77	2,79	9,24	-4,86	-0,44	10,00	6,07	-0,27
B	14,97	1,15	0,48	8,59	4,56	0,41	9,02	2,62	-0,12
C									
D									
E									
F									
G	15,94	-2,31	-1,10	11,18	-4,75	-0,41	10,91	-4,09	0,36
H	16,40	-1,20	-0,57	11,38	-2,83	-0,24	11,08	-7,38	0,66
I	17,18	-0,27	-0,13	11,99	3,61	0,31	12,29	1,84	-0,16
K									
L									
M									
N									
O									
P									
Σ ***)		4,14	1,47		-4,27	-0,37		-0,94	0,47

	CNDO/2			MINDO/3			MNDO		
		ΔΔE **)			ΔΔE **)			ΔΔE **)	
	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)
A	14,68	6,63	0,26	8,98	-6,41	-0,48	9,87	7,19	-0,16
B	13,39	1,14	0,45	8,33	6,02	0,45	8,89	3,11	-0,07
C									
D									
E									
F									
G	15,32	1,48	-0,19	10,56	3,48	0,00	10,61	1,15	0,61
H	15,78	0,77	-0,10	10,76	2,07	0,00	10,78	2,07	1,10
I	16,56	0,17	-0,02	11,37	-2,63	0,00	11,99	-0,51	-0,27
K									
L									
M									
N									
O									
P									
Σ ***)		10,19	0,40		2,53	-0,03		13,01	1,21

Tabelle 30 : Grenzorbitalseparationen (Δε) und Unterschiede in den Stabilisierungsenergien (ΔΔE) nach der reduzierten KLOPMAN-SALEM-Gleichung in Abhängigkeit von den jeweiligen MO-Wechselwirkungen (Abb. 35, 36).
Reaktion 223 + 355 (oben) und 223 + 356 (unten)

	CNDO/2			MINDO/3			MNDO		
		ΔΔE **)			ΔΔE **)			ΔΔE **)	
	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)
A	14,09	4,92	2,17	8,77	-3,71	-0,31	9,23	4,47	-0,13
B	12,89	0,76	0,33	8,35	7,23	0,61	8,44	2,32	-0,07
C	19,65	0,58	0,28				10,78	1,83	0,00
D	18,45	0,09	0,04				9,99	0,94	0,00
E									
F									
G	15,16	1,54	0,22	10,28	6,80	0,27	10,24	5,75	0,49
H	15,98	0,95	0,13	10,48	7,36	0,29	10,59	0,00	0,00
I	16,22	3,04	0,43	11,27	-3,86	-0,15	11,83	0,91	0,08
K	17,18	0,25	-0,09	11,25	-1,18	-0,22	11,22	-2,81	0,33
L	18,00	0,16	-0,06	11,45	-1,28	-0,24	11,57	0,00	0,00
M	18,24	0,50	-0,19	12,24	0,68	0,12	12,81	-0,45	0,05
N									
O									
P									
Σ ***)		12,79	3,26		12,04	0,37		12,96	0,75

	CNDO/2			MINDO/3			MNDO		
		ΔΔE **)			ΔΔE **)			ΔΔE **)	
	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)
A	14,52	5,06	1,90	8,51	-4,27	-0,32	9,43	2,79	-0,16
B	13,23	0,87	0,33	7,86	4,04	0,31	8,45	1,22	-0,07
C	20,49	0,25	0,12	11,03	-0,31	-0,03	11,46	0,28	0,00
D	19,20	0,04	0,02	10,38	0,28	0,02	10,48	0,12	0,00
E	21,53	0,47	0,35	11,52	-1,17	-0,10	11,96	3,07	0,00
F	20,24	0,08	0,06	10,87	1,08	0,09	10,98	1,30	0,00
G	13,29	8,33	1,51	9,37	7,95	0,32	9,21	8,42	0,65
H	13,75	4,31	0,78	9,57	4,72	0,19	9,38	15,13	1,18
I	14,53	0,95	0,17	10,18	-5,97	-0,24	10,59	-3,70	-0,29
K	14,66	0,60	0,05	9,99	2,94	0,10	9,88	1,70	0,19
L	15,12	0,31	0,03	10,19	1,75	0,06	10,05	3,06	0,33
M	15,90	0,07	0,00	10,80	-2,22	-0,08	11,26	-0,75	-0,08
N	17,60	-5,54	-1,47	11,44	-7,26	-0,45	11,18	-6,36	-0,05
O	18,06	-3,32	-0,77	11,64	-4,33	-0,27	11,35	-11,47	-0,10
P	18,84	-0,65	-0,17	12,25	5,53	0,34	12,56	2,87	0,02
Σ ***)		11,83	2,91		2,76	-0,06		17,67	1,62

Tabelle 30 (Fortsetzung) : Reaktion 223 + 357 (oben) und 223 + 358 (unten)

	CNDO/2			MINDO/3			MNDO		
		ΔΔE **)			ΔΔE **)			ΔΔE **)	
	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)	Δε *)	(I)	(II)
A	14,30	4,67	2,06	8,71	-4,50	-0,38	9,58	5,24	-0,15
B	13,01	0,81	0,36	8,06	4,24	0,36	8,60	2,28	-0,06
C	19,86	0,55	0,27				11,13	2,16	0,00
D	18,57	0,09	0,04				10,15	0,92	0,00
E									
F									
G	14,65	3,54	0,50	10,01	6,15	0,24	9,93	5,11	0,43
H	15,11	1,84	0,26	10,21	3,66	0,14	10,10	9,19	0,78
I	15,89	0,41	0,06	10,82	-4,65	-0,17	11,31	-2,27	-0,19
K	16,67	0,58	-0,22	10,98	-5,86	-0,20	10,91	-2,49	0,29
L	17,13	0,30	-0,11	11,18	-0,64	-0,12	11,08	-4,49	0,52
M	17,91	0,07	-0,03	11,79	0,81	0,15	12,29	1,12	-0,13
N									
O									
P									
Σ ***)		12,86	3,19		-0,79	0,02		16,77	1,49

*) in eV

**) ΔΔE = ΔE(Isomer 1) - ΔE(Isomer 2)
(I) : $\beta_{CC} = \beta_{CN}$: ΔΔE (x 10^{-4} eV)
(II): $\beta_{CC} \neq \beta_{CN}$: ΔΔE (x 10^{-2} eV)

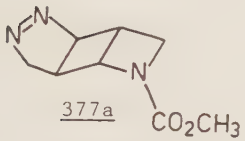
***) $\Sigma = \sum_{X=A}^{P} \Delta\Delta E(X)$

Tabelle 30 (Fortsetzung) : Reaktion 221 + 357

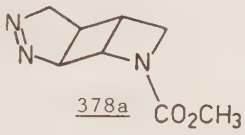
4. ADDITION VON DIAZOALKANEN AN 2-AZABICYCLO(2.2.0)HEX-5-ENE

4.1 Darstellung und Eigenschaften von 3,7,8-Triaza- und 3,8,9-Triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)nonen-3-carbonsäuremethylester

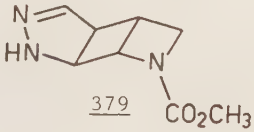
4.1.1 Versuch der Umsetzung von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49) mit Diazomethan (355)



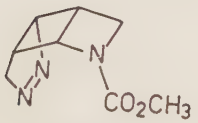
377a



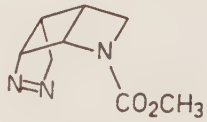
378a



379



377b



378b

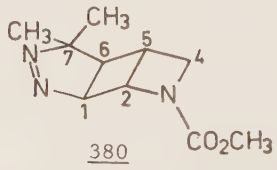
Qualitative Reaktivitätsbetrachtungen an Hand der Grenzorbitalseparationen (Tabelle 28) lassen für Diazomethan 355 im Vergleich zu den Diazoalkanen 356 - 358 die geringste Reaktivität erwarten. Tatsächlich läßt sich bei der Umsetzung von 49 mit einer etherischen Diazomethan-Lösung kein Addukt nachweisen. Versuche, die erwarteten Pyrazoline 377, deren Regioisomere 378 oder tautomere Folgeprodukte, wie zum Beispiel 379 in handhabbaren Mengen zu isolieren, schlugen fehl. V8

Die Diazomethan-Lösung wurde nach literaturbekanntem Verfahren aus N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonsäureamid ('DIAZALD') generiert [599] und bei -10°C unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in eine etherische Lösung von 49 eingetragen. Mehrtägiges stehenlassen bei Raumtemperatur, ebenfalls unter

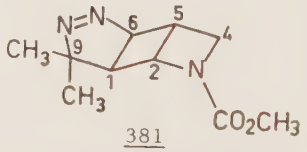
Lichtausschluß, sowie inverse Zutropffolge und ein bis zu 5-facher Überschuß an Diazomethan führten zu keinen nachweisbaren Mengen an Addukt.

Das Ergebnis ist insofern nicht überraschend, als das bicyclische Diazetidin 55 bei der analogen Umsetzung zwar das tricyclische Δ^1-Pyrazolin in mäßigen Ausbeuten ergibt, jedoch im Vergleich zu 49 nach MINDO/3 ein um 0,24 eV stabileres π^*-Orbital aufweist [600].

4.1.2 Addition von 2-Diazopropan an 49



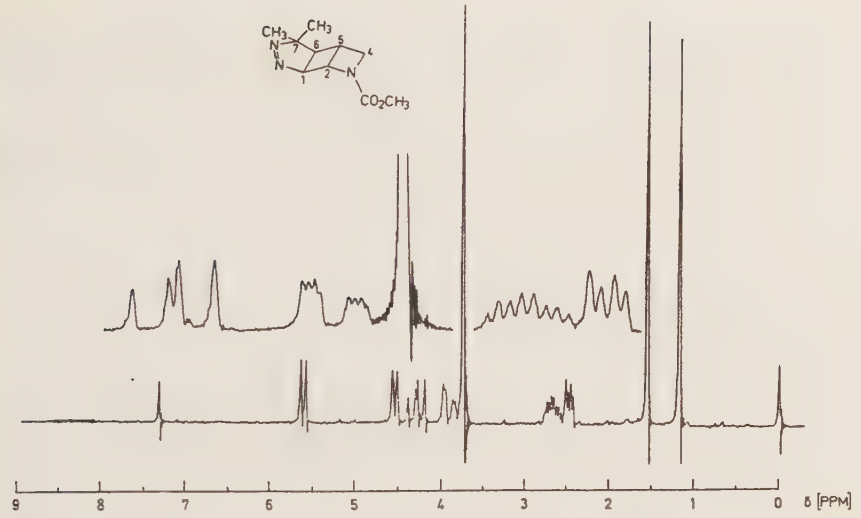
380

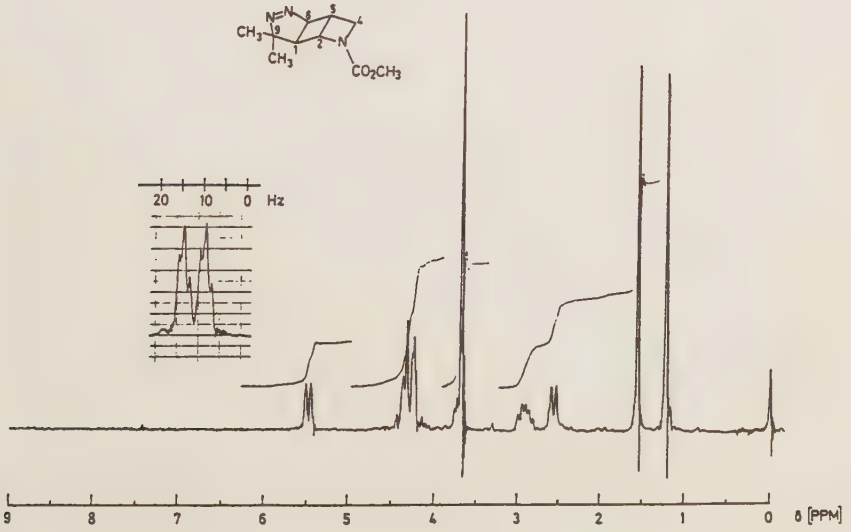


381

Die HOMO-Energie des 2-Diazopropans 356 liegt im Verhältnis zu 355 um ca. 1,2 eV höher, wodurch sich die Energiedifferenz zum LUMO von 49 verringert und somit die Aussichten auf eine erfolgreiche Addition günstiger erscheinen läßt. Bei der Umsetzung von 356 mit 49 lassen sich zwei isomere Produkte, 380 und 381, im Mengenverhältnis von ca. 1:1 isolieren. Hinweise auf die Δ^1-Pyrazolin-Struktur beider Verbindungen geben die UV-Spektren mit ihren schwachen Absorptionen bei ∿330 nm und die IR-Spektren mit Banden bei ∿1540 cm^{-1}. V9

Die 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektren von 380 und 381 sind in Abb. 37 und Abb. 38 gegenübergestellt. Sieht man zunächst einmal von Signalen der Methylgruppen, die als scharfe Singuletts leicht

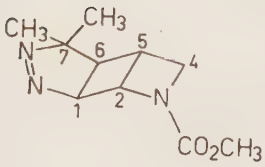

CH3
CH3
N
N
CO2CH3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ [PPM]


CH3
CH3
N
CO2CH3
20
10
0
Hz
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ [PPM]

Seite 107 (oben) : Abb. 37 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 380 ($CDCl_3$; Teilspektren in 4-facher Dehnung)

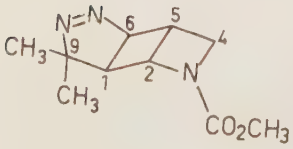
Seite 107 (unten) : Abb. 38 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 381 ($CDCl_3$; Teilspektrum in 4-facher Dehnung)

^{1}H-NMR-Spektrum von 380 ($CDCl_3$):



δ = 1.18 ppm (s; 3H, exo-CH_3)
δ = 1.56 ppm (s; 3H, endo-CH_3)
δ = 2.49 ppm (dd, J = 4.8 Hz, J = 2.3 Hz; 1H, 6-H)
δ = 2.67 ppm (ddt, J = 6.8 Hz, J = 4.3 Hz, J = 2.3 Hz, J = 2.3 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.76 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.93 ppm (ddd, J = 9.0 Hz, J = 2.3 Hz, J = 1.2 Hz; 1H, 4-endo-H)
δ = 4.31 ppm (dd, J = 9.0 Hz, J = 6.8 Hz; 1H, 4-exo-H)
δ = 4.56 ppm (b.d, J = 4.3 Hz; 1H, 2-H)
δ = 5.63 ppm (d, J = 4.8 Hz; 1H, 1-H)

^{1}H-NMR-Spektrum von 381 ($CDCl_3$):



δ = 1.20 ppm (s; 3H, exo-CH_3)
δ = 1.59 ppm (s; 3H, endo-CH_3)
δ = 2.57 ppm (b.d, J = 5.0 Hz; 1H, 1-H)
δ = 2.9 ppm (m; 1H, 5-H)
δ = 3.70 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 4.05 - 4.45 ppm (m; 3H, CH_2, 2-H)
δ = 5.50 ppm (dt, J = 5.0 Hz, J = 1.3 Hz, J = 1.3 Hz; 1H, 6-H)

zu identifizieren sind, ab, so können die Resonanzen beider Isomeren hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung in drei Gruppen eingeteilt werden. Augenfällig ist das tieffeld-separierte Dublett bei 5.63 ppm (380) bzw. Dublett von Triplett bei 5.50 ppm (381). Aufgrund des induktiven Effektes der Azogruppe sollten diese Signale Protonen zugeordnet werden, die an einem zu dieser Substruktur α-ständigen Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Resonanzen dreier Protonen erscheinen im Bereich von ca. 4.0 - 4.5 ppm. Diese Signale können in Übereinstimmung mit den im Falle der bicyclischen Azetidine 49 [260] und 374 (vergl. Kapitel III.1.2) gemachten Erfahrungen auf die zum Carbamat-Stickstoff α-ständigen Methin-Protonen (in Position 2) und Methylen-Protonen (in Position 4) zurückgeführt werden. Weiter hochfeld-verschoben liegen die Signale der verbleibenden Protonen (5-H und 1-H bzw. 6-H) im Bereich ∿ 2.5 - 3.0 ppm.

Beschränkt man sich zunächst auf das in Abb. 37 dargestellte Spektrum, welches der Verbindung 380 zugeordnet wird, so zeigt sich durch Vergleich der Kopplungskonstanten und an Hand von Entkopplungsexperimenten, daß das Dublett bei 5.63 ppm mit dem 'dd' bei 2.49 ppm korreliert. Die Kopplungskonstante ^3J = 4,8 Hz deutet auf eine vicinale cis-Wechselwirkung hin (Diederwinkel ≈ 0°). Obgleich die KARPLUS-Gleichung [601,602,603] (Gl.97), die die Abhängigkeit der $^3J_{HH}$-Kopplung vom Diederwinkel θ beschreibt, im allgemeinen größere Beträge erwarten läßt, dürfte der beobachtete Wert auf die Anwesenheit des elektronegativen Substituenten an C1 zurückzuführen sein [604].

$$^3J_{HH} = A + B \cos \theta + C \cos 2\theta \qquad (97)$$

$A = 4,22 \quad B = -0,5 \quad C = 4,5$ [603,604]

In dieses Bild paßt, daß für 1-H keine vicinale trans-Kopplung mit 2-H beobachtet wird. Andererseits zeigt das Signal von 6-H eine weitere Aufspaltung. Die Kopplungskonstante von ≃ 2,3 Hz findet sich in der Feinstruktur des Signals bei 2,67 ppm wieder (5-H) und entspricht ziemlich genau dem nach Gl.97 abgeschätzten Wert $^{3}J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$(ber.) = 2,22 Hz ($\theta = 120^{0}$). Die Tatsache, daß das Tieffeld-Dublett nur eine einzige Kopplung dieser Größenordnung aufweist, belegt gleichzeitig die anti-Struktur von 380. Im Falle der syn-Verbindung sollten die Wechselwirkungen mit zwei weiteren vicinalen cis-ständigen Protonen (2-H und 6-H) sowie eine (kleine) cis-"cross-ring"-Kopplung $^{4}J_{1\text{-H}/5\text{-H}}$ zu einem komplexeren Signal Anlaß geben. Die $^{3}J_{2\text{-H}/5\text{-H}}$ - Kopplung (4,3 Hz) liegt aus den oben angeführten Gründen im Erwartungsbereich. Die Methylen-Protonen am Kohlenstoffatom C4 sind magnetisch nicht äquivalent. Ihre Resonanzen erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 380 deutlich als AB-Teil eines ABX-Systems separiert. Die Unterscheidung zwischen 4-exo-H und 4-endo-H fällt auf Grund der beobachteten kleinen trans- und der größeren cis-Wechselwirkung (2,3 bzw. 6,8 Hz) mit 5-H leicht.

Für die Zuordnung der Spektren zu den Strukturen 380 und 381 ist es wichtig, daß 2-H (δ = 4.56 ppm) als Dublett ($^{3}J_{2\text{-H}/5\text{-H}}$ = 4,3 Hz) erscheint. Wollte man dem in Abb. 37 dargestellten Spektrum die Struktur 381 zuweisen, dann müßte es sich bei der kleinen Kopplung im Hochfeldsignal (δ = 2.49 ppm) um eine trans-"cross-ring"-Kopplung ($^{4}J_{1\text{-H}/5\text{-H}}$) handeln. Gleichzeitig wären die vicinalen trans-Wechselwirkungen $^{3}J_{1\text{-H}/2\text{-H}}$ = $^{3}J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$ ≃ 0 Hz. Trans-"cross-ring"-Kopplungen im Cyclobutan-System sind in der Regel klein ($^{4}J \leq 1.8$ Hz) und weisen ein negatives Vorzeichen auf [605,606]. Der Wert von 2.3 Hz wäre demnach ungewöhnlich und daher wenig wahrscheinlich.

Ein weiteres Unterscheidungskriterium liefert die Feinaufspaltung des Tieffeld-Signals von 381 (vergl. Abb. 38). Waren es im Fall des Isomeren 380 noch zwei elektronegative Substituenten (Azo-Gruppe an C1, Carbamat-Stickstoff an C2), die eine trans-$^3J_{1\text{-H}/2\text{-H}}$ - Wechselwirkung verhinderten, so wird in Verbindung 381 nur die Azo-Gruppe wirksam, was die Aussicht auf eine nachweisbare $^3J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$ - Kopplung erhöhen dürfte. Tatsächlich wird im ^{1}H-NMR-Spektrum von 381 das Proton 6-H als 'dt' beobachtet. Auch hier entspricht die große Aufspaltung (5.0 Hz) der cis-^{3}J-Wechselwirkung mit 1-H (δ = 2.57 ppm); die beiden gleich großen Kopplungen von 1.3 Hz lassen sich auf trans-$^3J_{5\text{-H}/6\text{-H}}$- und trans-$^4J_{2\text{-H}/6\text{-H}}$ - Wechselwirkungen zurückführen. Die Resonanzen der 4-H sind von dem 2-H-Signal überlagert und entziehen sich somit einer genaueren Analyse.
Die geminalen Methylgruppen an C7 bzw. C9 lassen sich an Hand der ^{13}C-Spektren zuordnen.

Beide Isomere zeigen im ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 39, Abb. 40) je ein Dublett und ein geringfügig hochfeldverschobenes Singulett im Bereich δ = 90 - 95 ppm, denen auf Grund ihrer chemischen Umgebung die zur Azo-Gruppe α-ständigen Kohlenstoffatome zugewiesen werden können. Auffällig ist, wie auch bei den bicyclischen Azetidinen 49 und 374 beobachtet, die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Spektren. Dieses Phänomen, das auf die Rotation der Methoxycarbonyl-Gruppe um die C-N - Bindung zurückzuführen ist, läßt sich zur Identifizierung der Signale und zur Unterscheidung der Isomeren heranziehen, da a priori im wesentlichen die Kohlenstoffatome C1, C2 und C4 betroffen sein sollten. Dementsprechend findet man in dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum von 380 die Resonanzen bei δ = 55,8 ppm, δ = 63,5 ppm und δ = 94,8 ppm als verbreiterte Signale vor. Letzteres stellt das

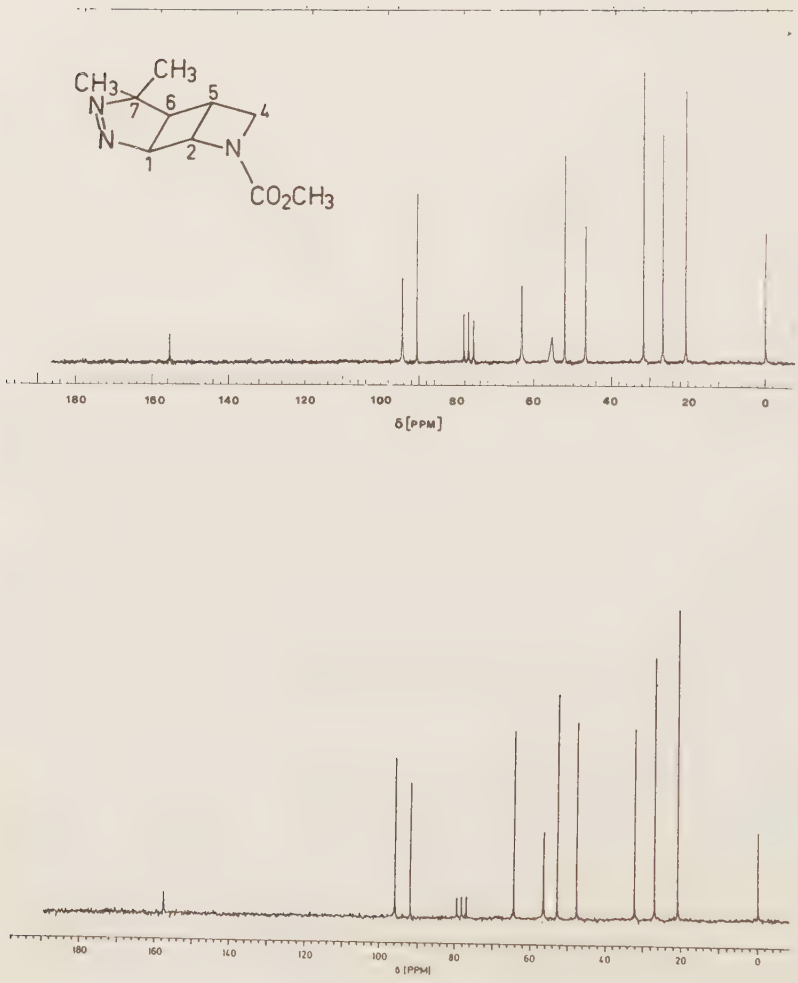


Abb. 39 : 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 380 ($CDCl_3$; ^{1}H-breitbandentkoppelt) bei 30°C (oben) und 60°C (unten)

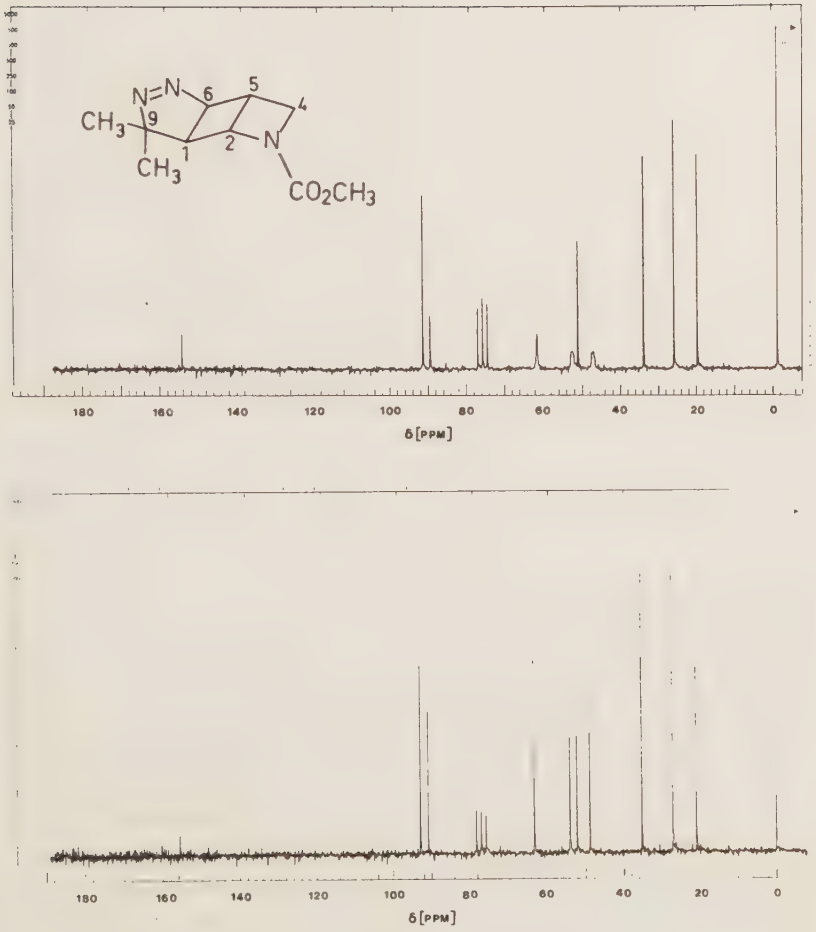


Abb. 40 : 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren (^{1}H-breitbandentkoppelt) von 381 ($CDCl_3$) bei 30°C (oben) und 60°C (unten)

Legende zu Abb. 39 (Seite 112)

^{13}C-NMR-Daten von 380 ($CDCl_3$, 60°C, δ(ppm)):

δ = 20.7 (qq, $^{1}J(C,H)$ = 129 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 4.5 Hz; $\underline{C}H_3$(endo))
δ = 26.7 (qquint, $^{1}J(C,H)$ = 129 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 4.5 Hz; CH_3(exo))
δ = 31.9 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 155 Hz; C5)
δ = 47.0 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 144 Hz; C6)
δ = 52.1 (q, $^{1}J(C,H)$ = 146 Hz; O$\underline{C}H_3$)
δ = 55.8 (tm, $^{1}J(C,H)$ = 146 Hz; C4)
δ = 63.5 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 166 Hz; C2)
δ = 90.8 (s; C7)
δ = 94.8 (dd, $^{1}J(C,H)$ = 158 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 4.2 Hz; C1)
δ = 155.8 (s; $\underline{C}$=O)

Legende zu Abb. 40 (Seite 113)

^{13}C-NMR-Daten von 381 ($CDCl_3$, 60°C, δ(ppm)):

δ = 20.9 (qq, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 4.5 Hz; CH_3(endo))
δ = 27.1 (qquint, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 4.5 Hz; CH_3(exo))
δ = 35.2 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 156 Hz; C5)
δ = 48.6 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 145 Hz; C1)
δ = 52.1 (q, $^{1}J(C,H)$ = 146 Hz; OCH_3)
δ = 53.8 (tm, $^{1}J(C,H)$ = 150 Hz; C4)
δ = 63.1 (dm, $^{1}J(C,H)$ = 166 Hz; C2)
δ = 90.8 (s; C9)
δ = 92.9 (dd, $^{1}J(C,H)$ = 157 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 6.0 Hz; C6)
δ = 155.6 (s; OCH_3)

Tieffeld-Dublett von C1 dar, während die ersten beiden Signale in Übereinstimmung mit den Bicyclen 49 und 374 den Kohlenstoffatomen C4 und C2 zugeschrieben werden können.

Das Isomere 381 sollte dagegen eine relativ schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Tieffeld-Signale aufweisen. Dies wird auch tatsächlich beobachtet (Abb. 40). Statt dessen erscheinen die Resonanzen bei δ = 48.6 ppm, δ = 53.8 ppm und δ = 63.1 ppm bei Normaltemperatur verbreitert. Sie lassen sich auf Grund von Entkopplungsexperimenten, ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Multiplettstruktur ($^1J_{CH}$) problemlos den Kohlenstoffatomen in Position 1, 2 und 4 zuordnen.

Die Unterscheidung der geminalen Methyl-C-Atome geht aus der Feinstruktur ihrer ^{1}J-Quartetts hervor. Während in 380 das Signal bei δ = 20.7 ppm eine zusätzliche Quartett-Feinstruktur aufweist, wird im Signal bei δ = 26.7 ppm Quintett-Feinaufspaltung beobachtet (Abb. 41). Offensichtlich vermag jeweils ein Methyl-C-Atom mit den Protonen des Anderen in Wechselwirkung zu treten ($^3J_{CH}$), wobei einem der beiden ein zusätzliches Proton als Partner zur Verfügung steht. Das Proton an C6 bildet mit dem Kohlenstoffatom der exo-Methylgruppe einen für $^3J_{CH}$-Kopplungen günstigen Winkel ($\sim 0^0$), während es mit dem der endo-ständigen Methylgruppe einen Diederwinkel nahe 90^0 einschließt und somit eine geringere $^3J_{CH}$-Kopplungskonstante erwarten läßt. Die Abhängigkeit der $^3J_{CH}$-Kopplung vom Diederwinkel kann in Form einer KARPLUS-Gleichung dargestelt werden [607,608,609,610]. Legt man die von H.GÜNTHER et al. an Hand experimenteller Daten des Norbornansystems abgeleitete Formel zugrunde (G1.98) [611], so sind $^3J_{CH}$-Kopplungen von $\sim$ 6.0 Hz (0^0) und -0.6 Hz (90^0) zu erwarten. Vice versa ergeben die beobachteten $^3J_{CH}$-Werte (4.5 Hz und 0.0 Hz) Diederwinkel von $\sim 103^0$ bzw. 27^0. Die so eindeutig zugeordneten Signale gestatten auch die Unterscheidung der Methyl-Singuletts

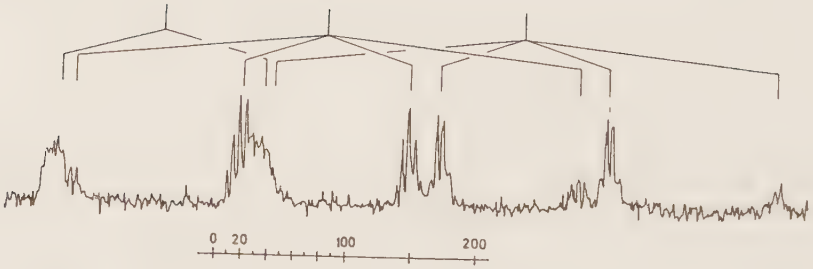


Abb. 41 : Teilspektrum des 25.2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 380 ($CDCl_3$): Geminale Methylgruppen an C7 ($\delta(C_{endo})$ = 20.7 ppm, $\delta(C_{exo})$ = 26.7 ppm)

$$^{3}J_{CH} = 7.89 \cos^2 \theta - 1.23 \cos \theta - 0.63 \qquad (98)$$

im ^{1}H-NMR-Spektrum mittels selektiver Entkopplungsexperimente . Dabei zeigt sich, daß sowohl im ^{1}H-NMR- als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum jeweils die endo-CH_3-Gruppe im Vergleich zur exo-CH_3-Gruppe hochfeldverschobene Signale liefert ($\Delta\delta(^{1}H) \simeq$ 0.4 ppm, $\Delta\delta(^{13}C) \simeq$ 6 ppm). Analoge Verhältnisse werden auch im Isomeren 381 angetroffen.

Eine weitere interessante Eigenschaft weist das Tieffeld-Dublett von 380 auf (δ(C1) = 94.8 ppm). Es zeigt, im Gegensatz zum entsprechenden Signal (δ(C6) = 92.9 ppm) von 381, eine scharfe dd-Struktur (Abb. 42). Die kleinere Kopplungskonstante (J $\simeq$ 4.2 Hz) läßt sich auf eine ^{3}J(C,H)-cross-ring-Wechselwirkung zurückführen. Die im Cyclobutan per se schon recht kleine ^{2}J(C,H)-Kopplung ($\simeq$ (-)3.5 Hz [276]) dürfte

in Folge ihrer Abhängigkeit von der Substituenten-Elektronegativität in den hier betrachteten Verbindungen weiter reduziert vorliegen und als Ursache für die beobachtete Feinaufspaltung nicht in Frage kommen. Vielmehr begünstigt der doppelte Kopplungsweg eine $^{3}J_{CH}$-cross-ring-Wechselwirkung. Auf der Basis dieses Resultates ergibt sich ein weiteres Unterscheidungskriterium für die Isomeren 380 und 381. Strahlt man in eine Probe von 380 eine Protonenfrequenz von ∿ 1.0 ppm, also in die "Nähe" von 5-H, ein, so fällt die Feinstruktur des Signales von C1 zum Singulett zusammen. Einstrahlung bei ∿ 7.7. ppm (in die "Nähe" von 2-H) ergibt keine gravierende Änderung der Dublett-Feinstruktur.

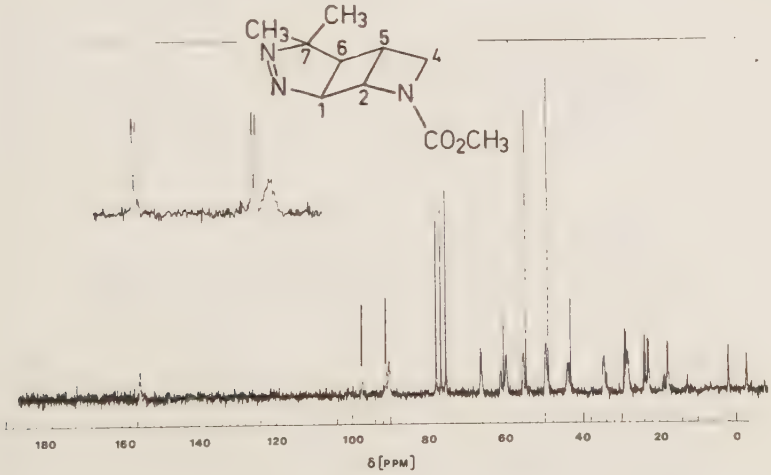


Abb. 42 : ^{1}H-gekoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 380 ($CDCl_3$; 60°C)

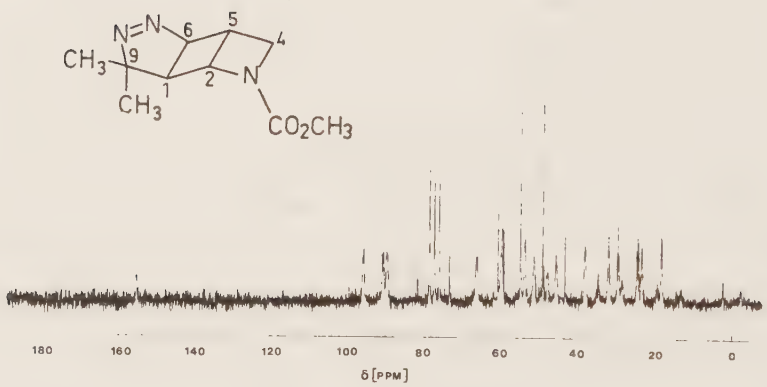
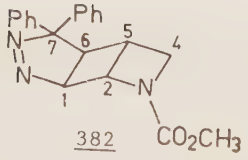
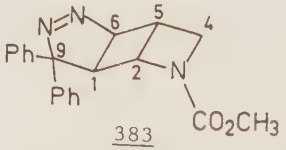


Abb. 43 : ^{1}H-gekoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 381 ($CDCl_3$; 60°C)

4.1.3 Addition von Diphenyldiazomethan (357) an 49



382



383

Erwartungsgemäß zeigt Diphenyldiazomethan (357) im Vergleich zum Dimethyl-Derivat 356 deutlich verminderte Reaktivität gegenüber 49, sodaß erst mehrstündiges Behandeln bei ≃ 80°C in Toluol zu den isomeren Cycloaddukten 382 und 383 im Verhältnis 3:2 führt. Ihre Trennung gelingt hochdruckchromatographisch; beide Isomere stellen farblose, kristalline Sub- V10

stanzen dar.

In Abb. 44 ist das 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 383 abgebildet. Auffallend ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Signale. Das breite Tieffeld-Dublett ($\delta \simeq 5.7$ ppm) entpuppt sich bei höherer Temperatur als 'dt', die beiden unstrukturierten Signale bei $\delta \simeq 3.5$ ppm und $\delta \simeq 3.9$ ppm erweisen sich als mehr oder weniger breite Dubletts, während beim 'd' (δ = 4.30 ppm) und beim Quartett (δ = 2.96 ppm) nur geringe Temperatureffekte zu beobachten sind.

Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt durch selektive Entkopplung. Einstrahlen bei δ = 5.68 ppm läßt das Dublett bei δ = 3.54 ppm zu einem breiten Sigulett zusammenfallen, womit die Signale der Protonen 6-H und 1-H eindeutig identifiziert sind. Im Hochfeld-Dublett sind kleinere ^{3}J(H,H)- und ^{4}J(H,H)-Wechselwirkungen durch die Breite des Signals überdeckt. Offensichtlich liegen hier Kopplungsverhältnisse vor, die denen in Verbindung 381 analog sind.

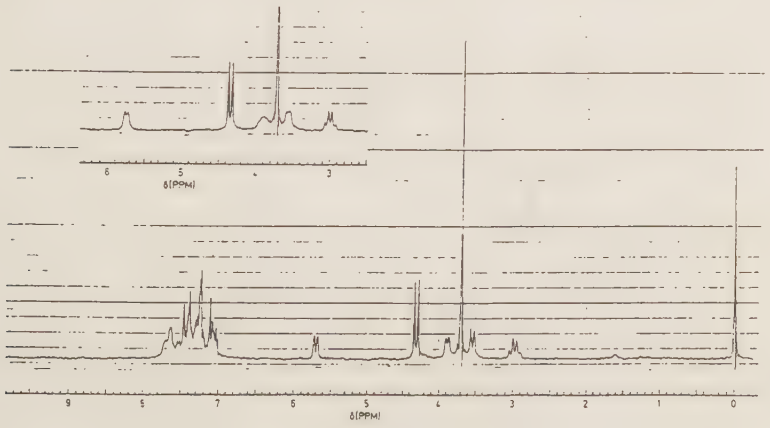


Abb. 44 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 383 ($CDCl_3$; 60°C)
Teilspektrum bei 25°C

Legende zu Abb. 44 (Seite 119):

^{1}H-NMR-Daten von 383 ($CDCl_3$; 60°C; δ(ppm)):

δ = 2.96 ("bq", J = 4.6 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.54 (bd, J = 4.6 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.69 (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.88 (bd, J = 4.6 Hz; 1H, 2-H)
δ = 4.30 (d, J = 5.3 Hz; 2H, CH_2)
δ = 5.68 (dt, J = 4.6 Hz, J = 1.2 Hz; 1H, 6-H)
δ = 7.0 - 7.8 (m; 10H, Aromaten-H)

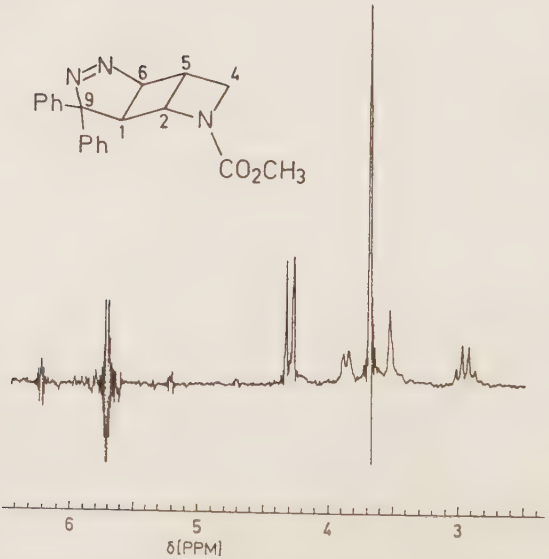


Abb. 45 : Entkopplungsexperiment mit 383 ($CDCl_3$; 60°C): Einstrahlen auf δ = 5.68 ppm (6-H)

Erfahrungsgemäß befinden sich die Resonanzen der Protonen 2-H und 4-H im Bereich δ ≈ 3.9 - 4.5 ppm. Ungewöhnlich ist jedoch die Linienform der Methylenprotonen: Sie erscheinen als ausgeprägtes Dublett und sind folglich magnetisch äqui-

valent. Die Aufspaltung von ≃ 5 Hz findet sich in den Signalen aller Ringprotonen wieder. Genauere Werte liefert das stark gespreizte ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 46). Es ist augenscheinlich, daß die vicinalen cis-Kopplungen und die 5-H/4-H-Wechselwirkung ähnlich geartet sind. In diesem Zusammenhang ist auch die relative chemische Verschiebung der Methylen-Protonen und des 2-H - Methinprotons interessant. Letzteres erscheint hochfeldverschoben, ein Befund, der im Gegensatz zu den Erfahrungen mit dem isomeren 7,7-Diphenyl-Derivat 382 (Abb. 47) steht und in 381 angedeutet ist. Er läßt sich möglicherweise auf die Anisotropie der Azo-Gruppe zurückführen. In den Isomeren vom Typ 383 sollte sich dieser Effekt deutlicher bemerkbar machen, da Modellvorstellungen entsprechend sich die Methylen-Protonen nahezu in der Ebene der Azo-Substruktur befinden. Dies trifft insbesondere auf 4-H(endo) zu, sodaß die im Isomeren 382 beobachtete Differenz $\Delta\delta = \delta(4\text{-H(exo)}) - \delta(4\text{-H(endo)}) = 0.21$ ppm in 383 (zufällig exakt) aufgehoben wird.

Die Feinstrukur des Tieffeld-Dubletts sollte ähnlich wie in 381 auf ^{3}J- und ^{4}J-Wechselwirkungen mit 5-H bzw. 2-H beruhen, werden jedoch infolge der Signalbreite in den Resonanzen der entsprechenden Atome (δ = 2.96 ppm und δ = 3.88 ppm) nicht beobachtet.

Bemerkenswert ist auch die drastische Tieffeldverschiebung der der Azo-Gruppe "gegenüberliegenden" Methin-Protonen 6-H (382) und 1-H (383) im Vergleich zu denen in den Dimethyl-Derivaten. Erscheinen die entsprechenden Signale in den Verbindungen 380 und 381 im engen Bereich von $\delta \simeq 2.5 - 2.6$ ppm, so liegen die Resonanzen in den Diphenyl-Derivaten ziemlich genau um 1.0 ppm tieffeldverschoben. Gleichzeitig erfahren die Protonen 5-H (382) und 2-H (383) eine Hochfeldverschiebung

um $\delta \sim 0.4$ ppm. Die Ursache hierfür ist im Ringstrom-Effekt der Phenylgruppen zu suchen. Qualitative Untersuchungen an Molekülmodellen der betrachteten Verbindungen zeigen, daß die Protonen in den Positionen 1 und 6 im entschirmenden Bereich, die an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 im abschirmenden Bereich der Aromaten liegen. Dabei nehmen die Ebenen der Phenylringe eine um $\sim 90^0$ verdrillte Konformation als Folge minimaler sterischer Hinderung ein (vergl. S. 57).

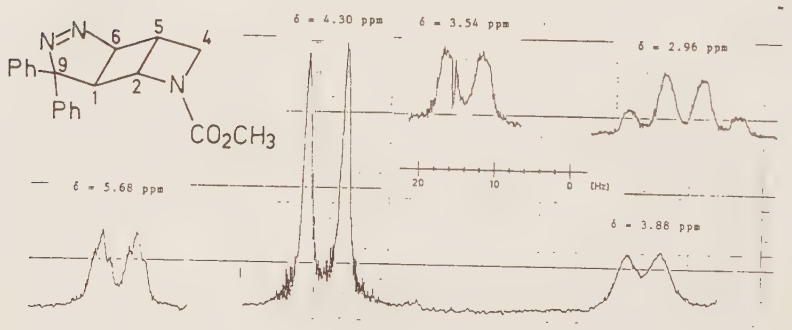


Abb. 46 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 383: 10-fache Dehnung der Signale ($CDCl_3$; 60^0C)

Weist der Phänotypus des ^{1}H-NMR-Spektrums von 383 Übereinstimmungen mit dem von 381 auf, so trifft dieser Sachverhalt auch auf die Spektren von 380 und 382 zu. Insbesondere die ausgeprägte ^3J(5-H, 6-H)-Kopplung (= 2.4 Hz; δ(5-H) = 2.15 ppm, δ(6-H) = 3.52 ppm), die Linienform der Methylen-Protonen sowie

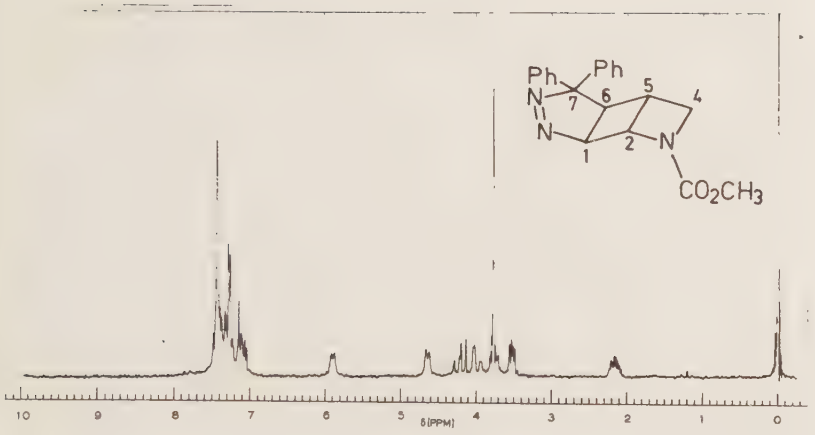


Abb. 47 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 382 ($CDCl_3$; 30°C)

^{1}H-NMR-Spektrum von 382 ($CDCl_3$; 30°C):

δ = 2.15 ppm (m; 1H, 5-H)
δ = 3.52 ppm (dd, J = 4.3 Hz, J = 2.4 Hz; 1H, 6-H)
δ = 3.76 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.99 ppm (ddd, J = 8.8 Hz, J = 2.2 Hz, J = 1.0 Hz; 1H, 4-endo-H)
δ = 4.20 ppm (dd, J = 8.8 Hz, J = 6.6 Hz; 1H, 4-exo-H)
δ = 4.64 ppm (bd, J = 4.2 Hz; 1H, 2-H)
δ = 5.89 ppm (bd, J = 4.3 Hz; 1H, 1-H)
δ = 7.0 - 7.5 ppm (m; 10H, Aromaten-H)

die relative chemische Verschiebung der Wasserstoffatome an C2 und C4 bestätigen die Richtigkeit der getroffenen Strukturzuordnung.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum des Gemisches von 382 und 383 (Abb. 48) lassen sich die dicht zusammenliegenden Resonanzen bei δ = 103.9 ppm und δ = 104.2 ppm auf Grund ihrer Intensitätsverhältnisse und ihrer Singulett-Struktur den quartären Kohlenstoffatomen C9 (383) und C7 (382) zuordnen. Das Dublett bei δ = 96.7 ppm zeigt deutlich temperaturabhängige Linienform und sollte daher von C1 (382) verursacht werden. Eine weitere Analogie zu 380 ergibt sich auch aus der markanten Dublett-Feinstruktur dieses Signals (^{3}J(C1/5-H) ≃ 4 Hz). Das geringfügig hochfeldverschobene, weniger intensive Dublett bei δ = 94.2 ppm (C6(383)) ändert seine Linienbreite bei Temperaturerhöhung erfahrungsgemäß kaum. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome C2 und C4 erscheinen im Erwartungsbereich und lassen sich an Hand ihrer ^{1}J(C,H)-Multiplizität unterscheiden. Sie sind austauschverbreitert bzw. erscheinen als Folge eingefrorener Rotation der Methoxycarbonyl-Gruppe um die C-N - Bindung (s.a. Kapitel III.1.2) im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum als breite Singuletts diskreter Rotamere. Ihre Zuordnung kann ebenso auf Grund der Signalintensitäten vorgenommen werden wie die der Signale bei δ = 47.2 ppm und δ = 48.8 ppm, die auf die Kohlenstoffatome in den Positionen 6 (382) und 1 (383) zurückzuführen sein sollten. Erwartungsgemäß zeigt letzteres das deutlichere Temperaturphänomen. Auch die C5-Kohlenstoffatome können an Hand der relativen Intensität ihrer Signale unterschieden werden.

Die Signale der Aromaten-C von 382 und 383 überlappen einander und sind mit Ausnahme der der ipso-Kohlenstoffatome nicht separierbar.

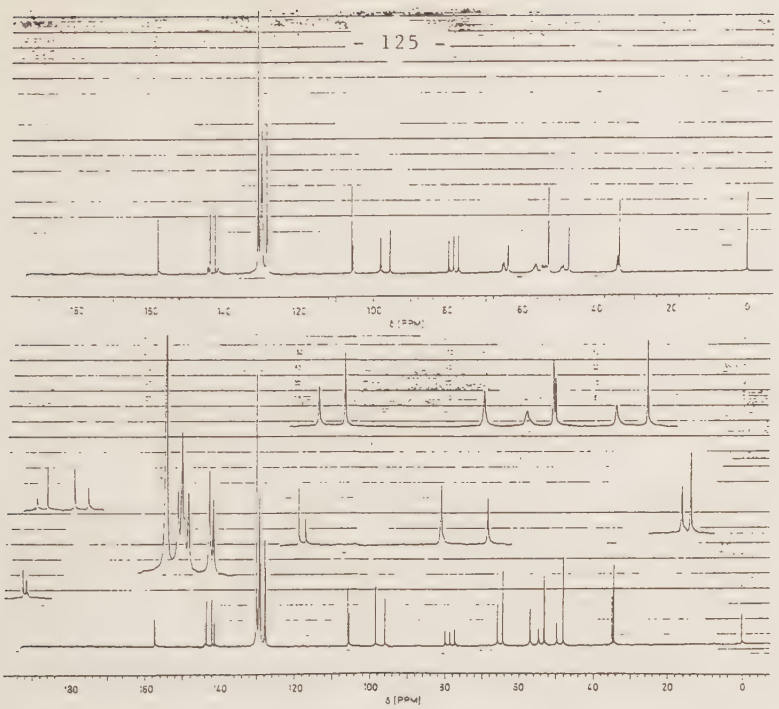


Abb. 48 : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Produktgemisches 382 und 383 (aus der Umsetzung von 49 mit 357; $CDCl_3$) bei 30°C (oben) und 60°C (unten)

^{13}C-NMR-Spektrum von 382 ($CDCl_3$; 60°C):

δ = 33.7 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 158 Hz; C-5)

δ = 47.2 ppm (dq, $^1J(C,H)$ = 148 Hz;
$^2J(C,H)$ = 6 Hz;
$^3J(C,H)$ = 6 Hz; C-6)

δ = 52.2 ppm (q; $^1J(C,H)$ = 148 Hz; OCH_3)

δ = 55.9 ppm (tm; $^1J(C,H)$ = 147 Hz; CH_2)

δ = 63.2 ppm (dm; $^1J(C,H)$ = 168 Hz; C-2)

δ = 96.7 ppm (dd; $^1J(C,H)$ = 160 Hz;
$^3J(C,H)$ = 4 Hz; C-1)

^{13}C-NMR-Spektrum von 382 (Fortsetzung):

δ = 104.2 ppm (s; C-7)

δ = 126.0 ppm, 126.2 ppm, 127.3 ppm, 127.5 ppm, 127.6 ppm, 127.9 ppm 128.5 ppm (dm, Aromaten-C) *)

δ = 140.3 ppm, 141.7 ppm (s; ipso-C)

δ = 155.7 ppm (s; C=O)

^{13}C-NMR-Spektrum von 383 ($CDCl_3$; 60°C):

δ = 34.2 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 158 Hz; C-5)

δ = 48.8 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 148 Hz; C-1)

δ = 52.0 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 148 Hz; OCH_3)

δ = 53.6 ppm (tm, $^1J(C,H)$ = 152 Hz; CH_2)

δ = 64.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 164 Hz; C-2)

δ = 94.2 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 158 Hz; C-6)

δ = 103.9 ppm (s; C-9)

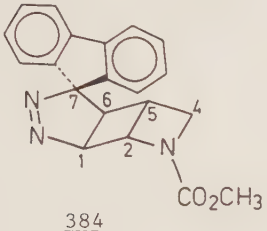
δ = 126.0 ppm, 126.2 ppm, 127.3 ppm, 127.5 ppm, 127.6 ppm, 127.9 ppm 128.5 ppm (dm; Aromaten-C) *)

δ = 139.6 ppm, 142.3 ppm (s; ipso-C)

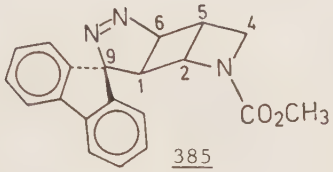
δ = 155.5 ppm (s; C=O)

*) Die Signale der Aromaten-CH der Isomeren können auf Grund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

4.1.4 Addition von 9-Diazofluoren (358) an 49



384



385

Die Umsetzung von 49 mit 9-Diazofluoren (358) erfolgt in siedendem Ether und führt zu den isomeren Pyrazolinen 384 und 385 im Mengenverhältnis von ca. 2:1. Die Trennung der Produkte erfolgt wiederum hochdruckchromatographisch. Höhere Reaktionstemperaturen lassen in zunehmendem Maße das tricyclische 6-Azaheptan 427 entstehen. Dieser Befund steht im Einklang mit Cycloadditionsversuchen von 358 an andere Dipolarophile [65, 612]. V11

Die ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 49,50) und die ^{13}C-NMR-Spektren der Pyrazoline 384 und 385 sind denen der entsprechenden regioisomeren Dimethyl- und Diphenyl-Derivate sehr ähnlich. Die dort abgeleiteten Zuordnungskriterien lassen sich problemlos auch auf die Fluorenyliden-Homologen anwenden.

Ein markanter Unterschied zu den bisher beschriebenen Pyrazolinen wird in den Massenspektren von 384 und 385 beobachtet. Zwar lässt sich auch hier der M^+-Peak nicht nachweisen, doch sind die Intensitätsverhältnisse der Peaks mit den Massenzahlen M^+-28 und M^+-29 aufschlußreich. Das größere Massenfragment resultiert aus der N_2-Abspaltung, während das in den Dimethyl- und Diphenyl-Derivaten weitaus intensivere

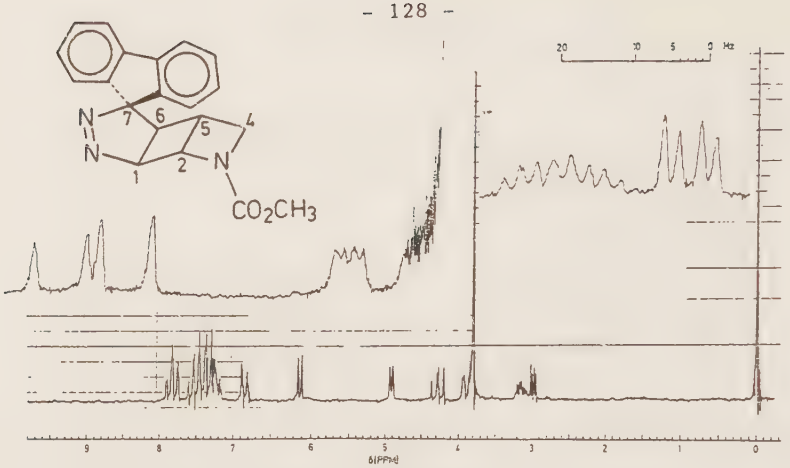


Abb. 49 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 384 ($CDCl_3$; 60°C)
Teilspektren in 10-facher Dehnung

^{1}H-NMR-Spektrum von 384 ($CDCl_3$; 60°C):

δ = 2.99 ppm (dd, J = 4.9 Hz; J = 2.1 Hz; 1H, 6-H)
δ = 3.14 ppm (ddd, J = 7.1 Hz, J = 4.2 Hz, J = 2.4 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.79 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.88 ppm (ddd, J = 9.0 Hz, J = 2.4 Hz, J = 1.1 Hz; 1H, 4-endo-H;
δ = 4.26 ppm (dd, J = 9.0 Hz, J = 7.1 Hz; 1H, 4-exo-H)
δ = 4.89 ppm (bd, J = 4.2 Hz; 1H, 2-H)
δ = 6.09 ppm (d, J = 4.9 Hz; 1H, 1-H)
δ = 6.8 - 7.9 ppm (m; 8H, Aromaten-H)

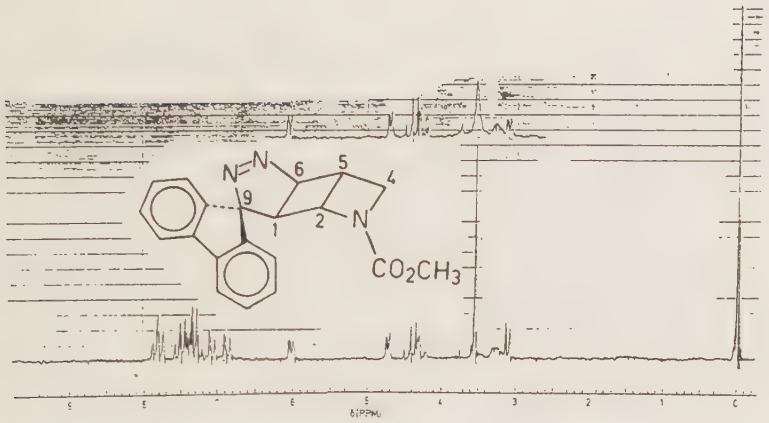
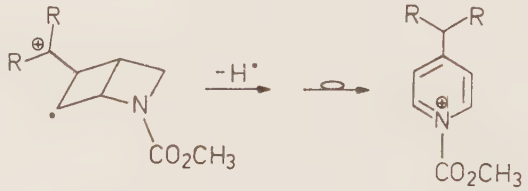


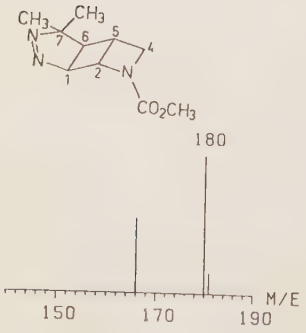
Abb. 50 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 385 ($CDCl_3$; 60°C); Teilspektrum bei 0°C

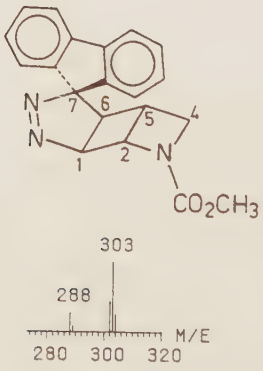
^{1}H-NMR-Spektrum von 385 ($CDCl_3$; 60°C):

δ = 3.10 ppm (d; J = 5.1 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.26 ppm (dddd, J = 6.7 Hz, J = 4.1 Hz, J = 2.5 Hz, J = 1.4 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.75 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 4.25 ppm (dd, J = 9.2 Hz, J = 2.5 Hz; 1H, 4-endo-H)
δ = 4.39 ppm (dd, J = 9.2 HZ, J = 6.7 Hz; 1H, 4-exo-H)
δ = 4.71 ppm (bd, J = 4.1 Hz; 1H, 2-H)
δ = 6.00 ppm (dt, J = 5.1 Hz, J = 1.4 Hz, J = 1.4 Hz; 1H, 6-H)
δ = 6.8 - 7.9 ppm (m; 8H, Aromaten-H)

Signal M^+-29 durch die zusätzliche Eliminierung eines H$^\bullet$-Radikals verursacht wird. Es kann daher angenommen werden, daß das primäre M^+-Radikal-Kation sofort nach N_2-Eliminierung und H$^\bullet$-Abstraktion zum stabilen, mesomeriefähigen Pyridinium-Kation umlagert. In den Verbindungen 384 und 385 wird dieser Prozeß unterdrückt, da das kationische (oder radikalische) Kohlenstoffatom C-7 bzw. C-9 selbst Teil eines mesomeren Systems darstellt und das Fragment M^+-28 soweit stabilisiert, daß es als intensiveres Signal im Massenspektrum beobachtet werden kann. Für M^+ läßt sich somit folgendes Zerfallsschema postulieren:





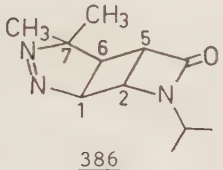


4.2 Darstellung und Eigenschaften von 3,7,8-Triaza- und 3,8,9-Triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)nonen-4-one

4.2.1 Versuch der Umsetzung von 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-onen (221 - 223) mit Diazomethan (355)

Ähnlich wie das bicyclische Carbamat 49 verhalten sich die Photopyridone 221 - 223 ausgesprochen reaktionsträge gegenüber Diazomethan. In allen Fällen konnte trotz Variation der Reaktionsführung die Ausgangssubstanz in nahezu quantitativen Mengen zurückgewonnen werden. V12 V13 V14

4.2.2 Umsetzung von 223 mit 2-Diazopropan (356)



386

Das tricyclische Pyrazolin 386 läßt sich als einziges Produkt bei der Umsetzung von 2-Diazopropan mit dem N-Isopropylphotopyridon 223 isolieren.

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie ist es möglich, das Reaktionsprodukt zu identifizieren. Die Analogien zum Spektrum des Azetidin-Derivats sind offensichtlich, sodaß auf Erfahrungen bei der Charakterisierung von 380 zurückgegriffen werden kann. V15

Das Fehlen der vicinalen ^{3}J(1-H, 2-H)-Kopplung infolge der Substituenten-Elektronegativität führt auch im ^{1}H-NMR-Spektrum

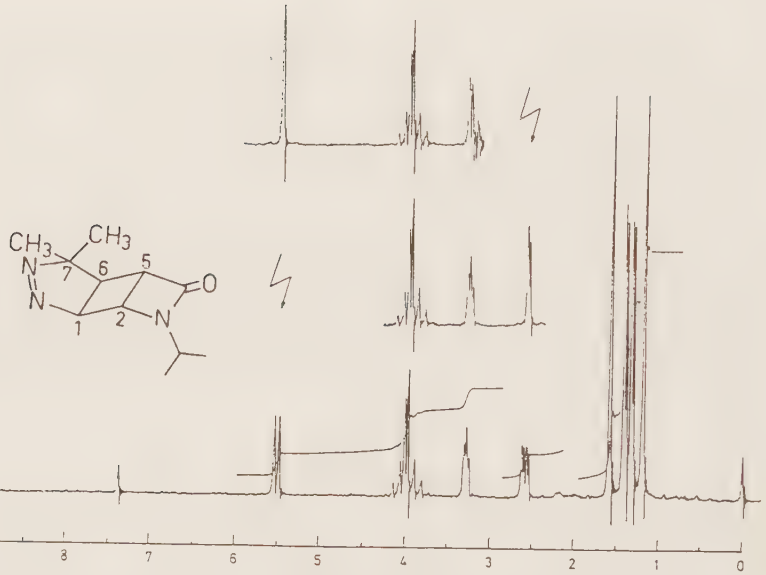


Abb. 51 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 386 ($CDCl_3$); Teilspektren: Selektive Einstrahlung bei δ = 5.51 ppm (unten) und δ = 2.59 ppm (oben)

^{1}H-NMR-Daten von 386 ($CDCl_3$)

δ = 1.19 ppm (s; 3H, 7-exo-CH_3)
δ = 1.35 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, $CH(C\underline{H}_3)_2$)
δ = 1.38 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, $CH(C\underline{H}_3)_2$)
δ = 1.58 ppm (s; 3H, 7-endo-CH_3)
δ = 2.59 ppm (dd, J = 4.6 Hz, J = 2.0 Hz; 1H, 6-H)
δ = 3.27 ppm (dd, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.97 ppm (sept, J = 6.8 Hz; 1H, $C\underline{H}(CH_3)_2$)
δ = 3.99 ppm (d, J = 2.8 Hz; 1H, 2-H)
δ = 5.51 ppm (d, J = 4.6 Hz; 1H, 1-H)

von 386 zu einem scharfen Dublett bei δ = 5.51 ppm, welches von dem zur Azo-Gruppe α-ständigen Methin-Proton verursacht wird. Durch Entkopplungsexperimente kann 6-H identifiziert werden: selektives Einstrahlen bei δ = 5.51 ppm (1-H) vereinfacht das 'Dublett von Dublett' bei δ = 2.59 ppm zum Dublett, die übrigen Resonanzen bleiben unverändert. Strahlt man umgekehrt in das Signal bei δ = 2.59 ppm ein, so fällt erwartungsgemäß das Tieffeld-Dublett zum Singulett zusammen, während gleichzeitig eine Kopplung im 'dd' bei δ = 3.27 ppm wegfällt. Die Identifizierung der Protonen 2-H und 5-H erfolgt in Anlehnung an Literaturdaten für monocyclische [305,306] und bicyclische [262,263,264] Lactame. Demnach sollte das Dublett bei δ = 3.99 ppm auf das α-N-ständige Methin-Proton 2-H , das 'dd' bei δ = 3.27 ppm auf das α-CO-ständige 5-H zurückzuführen sein. In Übereinstimmung hiermit läßt sich die kleine Kopplung J = 2.0 Hz, wie sie in den Signalen bei δ = 2.59 ppm und δ = 3.27 ppm beobachtet wird (s.o.), analog zum Carbamat 380 als ^{3}J(5-H,6-H) interpretieren.

Erwähnenswert ist die nicht ganz unerwartete Tatsache, daß der Ersatz der Methylengruppe im Azetidin-Fragment von 380 durch eine Carbonyl-Funktion (in 386) die ^{3}J(2-H,5-H)-Kopplung um ΔJ = 1.5 Hz vermindert.

Die Methyl-Gruppen am Kohlenstoffatom C-7 lassen sich auf Grund der Singulett-Struktur ihrer Signale von denen der Isopropyl-Gruppe unterscheiden. Letztere sind magnetisch nicht äquivalent und ihre Resonanzen erscheinen als dicht beieinanderliegende Dubletts (J = 6.7 Hz).

Die eindeutige Zuordnung der Methylresonanzen im ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum läßt sich nur im Zusammenwirken beider Spektroskopie-Verfahren treffen. Im Hochfeldbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von 386 werden die ^{1}J-Quartetts der Methyl-

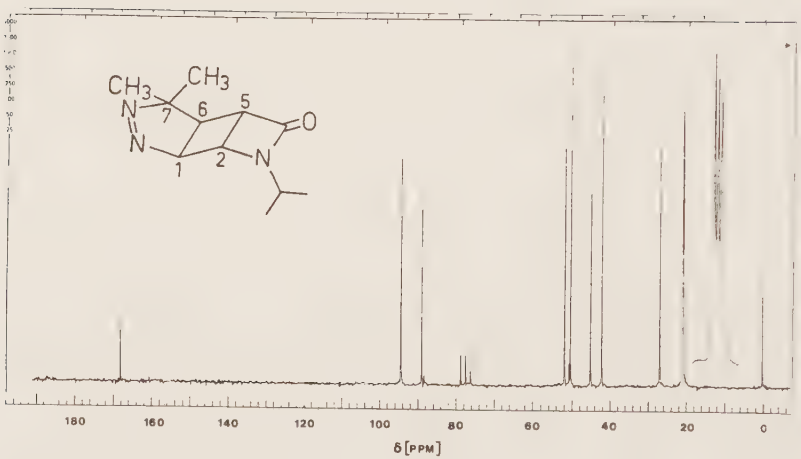


Abb. 52: 25.2 MHz ^{1}H-breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 386 ($CDCl_3$); Teilspektrum in 10-facher Dehnung

^{13}C-NMR-Daten von 386 ($CDCl_3$):

δ = 20.6 ppm (qm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 20.7 ppm (qm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 20.8 ppm (qm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; endo-CH_3)

δ = 26.7 ppm (qquint, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 5 Hz, exo-CH_3)

δ = 41.8 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 149 Hz; C-6)

δ = 44.8 ppm (dseptd, $^{1}J(C,H)$ = 139 Hz, $^{2}J(C,H)$ = 4 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 1 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 50.0 ppm (dd, $^{1}J(C,H)$ = 159 Hz, $^{3}J(C,H)$ = 8 Hz; C-5)

δ = 51.6 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 170 Hz; C-2)

^{13}C-NMR-Daten von 386 (Fortsetzung):

δ = 88.9 ppm (s; C-7)

δ = 94.3 ppm (dq, $^{1}J(C,H)$ = 158 Hz,
$^{2}J(C,H)$ = 1 Hz,
$^{3}J(C,H)$ = 1 Hz; C-1)

δ = 168.0 ppm (s; C-4)

Gruppen erwartet. Das deutlich zum tieferen Feld separierte Signal (δ = 26.7 ppm) weist Quintett-Feinstruktur auf und kann daher der 7-exo-Methyl-Gruppe zugeordnet werden (vergl. 380 in Kapitel III.4.1.2). Das Signal der 7-endo-Methylgruppe läßt sich an Hand der reduzierten Kopplungen beim Einstrahlen in den Hochfeldbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums nachweisen. Einige dieser Experimente sind in Abb. 53 dargestellt. Die Resultate legen nahe, daß das Tieffeld-Quartett (^{13}C-NMR; δ = 26.7 ppm) und das Hochfeld-Singulett (^{1}H-NMR; δ = 1.19 ppm) auf die 7-exo-Methyl-, das Quartett bei δ = 20.8 ppm (^{13}C-NMR) und das Singulett bei δ = 1.58 ppm (^{1}H-NMR) auf die 7-endo-Methyl-Gruppe zurückzuführen sind.

Die restlichen ^{13}C-Signale lassen sich gleichfalls durch Entkopplungsexperimente identifizieren. Dabei erscheint die Resonanz von C-2 relativ zu der von C-5 geringfügig tieffeld-verschoben ($\Delta\delta$ = 1.6 ppm); die umgekehrte Signalreihenfolge der entsprechenden Kohlenstoffatome wird in den monocyclischen und bicyclischen Lactamen 221 - 223 beobachtet.[279] Dieses Phänomen ist nicht verwunderlich sondern bestätigt vielmehr die Richtigkeit der getroffenen Signal- und Strukturzuordnung, sollte doch a priori im Cycloaddukt C-5 eine deutlichere Hochfeldverschiebung erfahren als C-2 (bezogen auf die ungesättigten

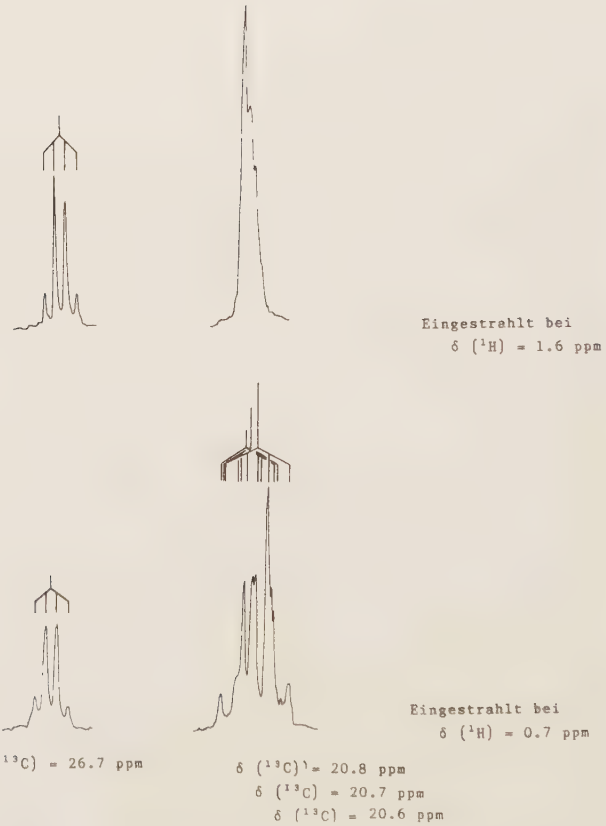


Abb. 53 : Selektive ^{1}H-Entkopplungsexperimente im 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 386

Bicyclen). Ein Blick auf die ^{13}C-NMR-Spektren von 49 und 380 bestätigt dies: C-1 (49) erscheint im tricyclischen Pyrazolin (C-2 in 380) um $\Delta\delta$ = 6.5 ppm hochfeldverschoben, während C-4 (49) lediglich einen Hochfeld-shift von $\Delta\delta$= 2.0 ppm erfährt.

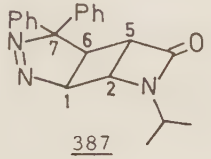
Ein interessanter Unterschied zum tricyclischen Carbamat zeigt auch die Feinstruktur des Tieffeld-^{1}J-Dubletts (C-1) von 386. In 380 fällt die ausgeprägte Dublett-Feinaufspaltung auf. Die 'dq'-Struktur des Signals von C-1 im entsprechenden Lactam deutet auf ^{2}J- und ^{3}J-Kopplungen von annähernd gleicher Größenordnung hin (^{2}J(C-1,2-H ≈ ^{2}J(C-1,6-H) ≈ ^{3}J(C-1,5-H) ≈ 1 Hz).

Das ^{1}J-Dublett von C-5 wird durch eine zusätzliche, breite Dublettaufspaltung (J = 8 Hz) charakterisiert, die vermutlich auf eine ^{3}J(C-5,1-H)-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Weitere Kopplungen von C-5 mit anderen Protonen lassen sich infolge der Linienbreite des Signals nur erahnen.

Bemerkenswert auch die Septett-Feinstruktur des Methin-Kohlenstoffatoms der Isopropyl-Gruppe (δ = 44.8 ppm; ^{2}J(C,H) = 1 Hz). Eine weitere Aufspaltung wird wahrscheinlich durch Kopplung mit 2-H verursacht (^{3}J(C,H) = 1 Hz).

Die ^{1}J-Dubletts der übrigen C-Atome sind mehr oder weniger unstrukturiert und in bezug auf Strukturhinweise wenig aussagekräftig.

4.2.3 Addition von Diphenyldiazomethan (357) an 223



387

Das Cycloaddukt 387 entsteht bei der Umsetzung von 223 mit Diphenyldiazomethan (357) unter den in Kapitel III.4.1.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen. Nachweisbare Mengen des Regioisomeren fehlen. Auch hier kann die Strukturzuordnung an Hand der Kernresonanzspektren vorgenommen werden, wobei die Analogien zu 382 und 386 nicht zu übersehen sind. Es sei daher an dieser Stelle lediglich auf das in Abb. 54 dargestellte ^{1}H-NMR-Spektrum von 387 hingewiesen. Erwähnung finden sollte jedoch der Effekt der Phenylgruppen auf die relative chemische Verschiebung der Protonen 5-H und 2-H, die in bezug auf das Dimethyl-Derivat 386 tief- bzw. hochfeldverschoben erscheinen. Das gleiche Phänomen wurde bereits in den Carbamaten 380 und 382 beobachtet und gedeutet. V16

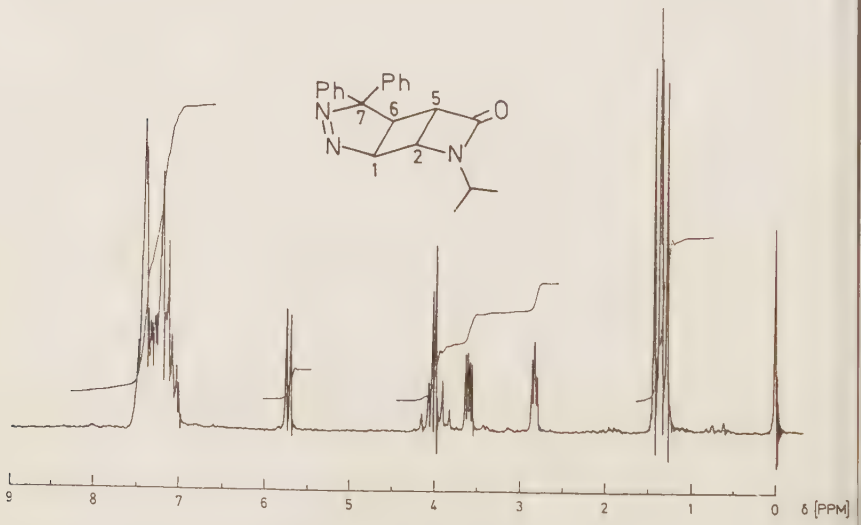


Abb. 54 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 387 ($CDCl_3$)

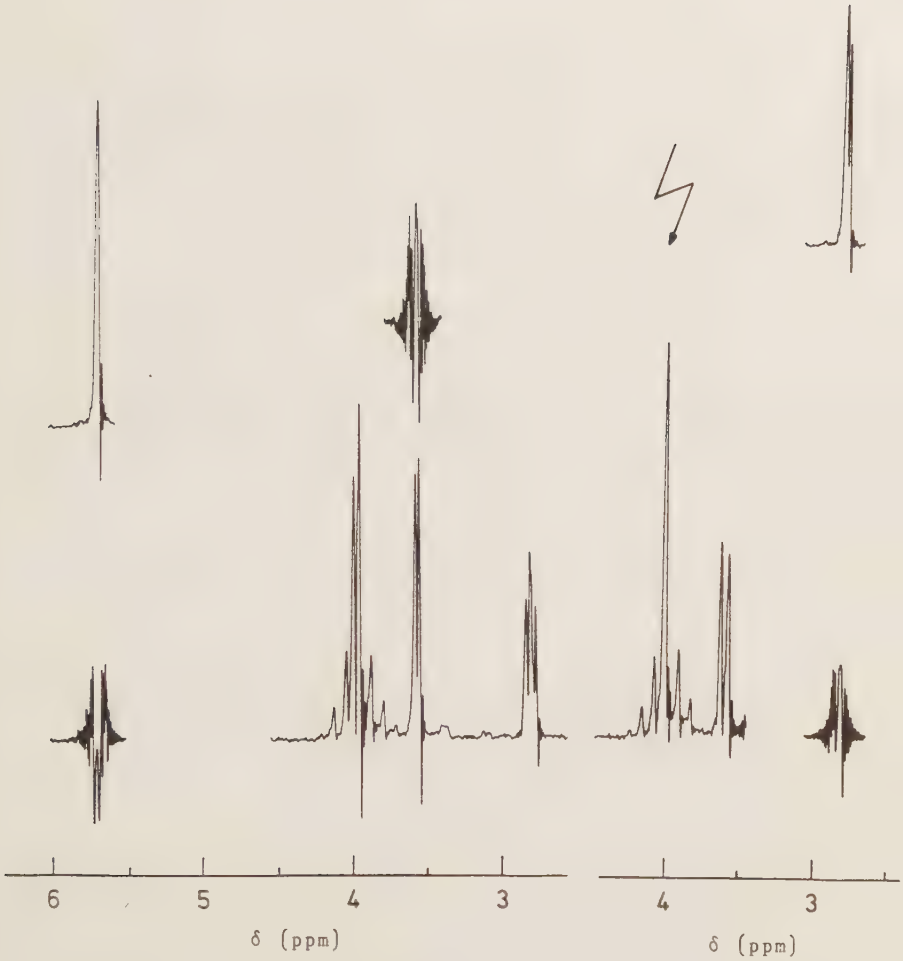
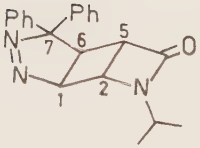


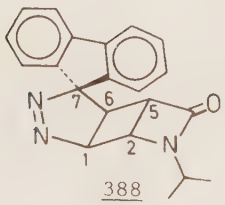
Abb. 54b : Entkopplungsexperimente im 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 387 ($CDCl_3$)

^{1}H-NMR-Daten von 387 ($CDCl_3$):

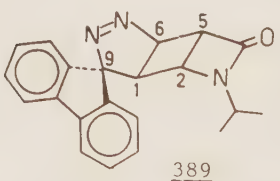


δ = 1.38 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, CH_3)
δ = 1.43 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, CH_3)
δ = 2.83 ppm (dd, J = 3.0 Hz, J = 2.5 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.59 ppm (dd, J = 4.3 Hz, J = 2.5 Hz; 1H, 6-H)
δ = 4.00 ppm (d, J = 3.0 Hz; 1H, 2-H)
δ = 4.02 ppm (sept, J = 6.8 Hz; 1H, $C\underline{H}(CH_3)_2$)
δ = 5.70 ppm (d, J = 4.3 Hz; 1H, 1-H)
δ = 7.0 - 7.5 ppm (m; 10H, Aromaten-H)

4.2.4 Addition von 9-Diazofluoren (358) an 223



388



389

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Cycloadditionsversuchen an 223 entstehen bei der Umsetzung mit 9-Diazofluoren unter milden Bedingungen zwei Isomere, 388 und 389 (im Verhältnis ca. 2:1), die sich per fraktionierter Kristallisation trennen lassen. V17

Das in Abb. 55 dargestellte ^{1}H-NMR-Spektrum kann auf Grund der Erfahrungen dem Pyrazolin 388 zugeordnet werden, während

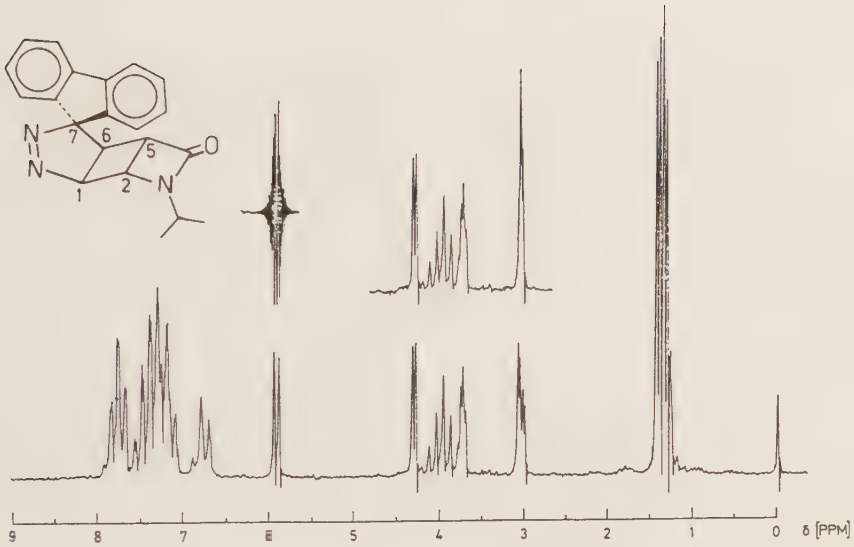


Abb. 55 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 388 ($CDCl_3$)

^{1}H-NMR-Daten von 388 ($CDCl_3$)

δ = 1.38 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, CH_3)
δ = 1.42 ppm (d, J = 6.8 Hz; 3H, CH_3)
δ = 3.07 ppm (dd, J = 4.8 Hz, J = 2.1 Hz; 1H, 6-H)
δ = 3.77 ppm (dd, J = 2.9 Hz, J = 2.1 Hz; 1H, 5-H)
δ = 4.02 ppm (sept, J = 6.8 Hz; 1H, $C\underline{H}(CH_3)_2$)
δ = 4.35 ppm (d, J = 2.9 Hz; 1H, 2-H)
δ = 5.95 ppm (d, J = 4.8 Hz; 1H, 1-H)
δ = 6.7 - 8.1 ppm (m; 8H, Aromaten-H)

die Charakteristika des ^{1}H-NMR-Spektrums in Abb. 56 das Isomere 389 nahelegen. In Übereinstimmung mit dem Azetidin-Derivat 385 weist das α-Azo-Methinproton (6-H) 'dt'-Struktur auf. Die Resonanz von 1-H, welche sich durch selektive Entkopplung identifizieren läßt (Abb. 56b), zeigt die für 3,7,8-Triazatricyclo(4.3.0.0^{2,5})non-7-ene charakteristische, scharfe Dublett-Aufspaltung. Die beiden Signale bei δ = 3.91 ppm und δ = 4.04 ppm dürften von den Protonen 5-H und 2-H verursacht werden. Selektives Einstrahlen mit der Frequenz von 1-H vereinfacht erwartungsgemäß die Resonanz bei δ = 6.00 ppm zu einem breiten Singulett, gleichzeitig resultiert für das breite Dublett bei δ = 4.04 ppm eine deutlich schärfere Signalaufspaltung, ein Hinweis auf recht kleine ^{3}J(1-H,2-H)-

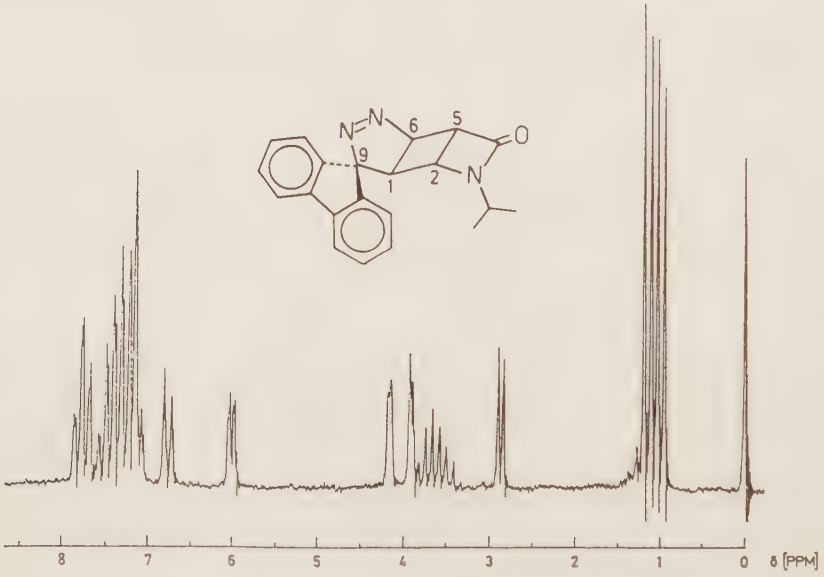


Abb. 56a : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 389 ($CDCl_3$)

Wechselwirkungen (≦ ca. 0.5 Hz). Unter den Einstrahlbedingungen kann bei Annahme 1. Ordnung das Signal δ = 4.04 ppm als 'dd' interpretiert werden mit Kopplungskonstanten von J = 2.9 Hz und J ≃ 1.0 Hz. Die kleinere Wechselwirkung bestätigt die vermutete ^{4}J-'cross-ring'-Kopplung, die neben der vicinalen ^{3}J(5-H,6-H)-Kopplung zur Linienbreite des (1-H-entkoppelten) 6-H-Singuletts beiträgt.

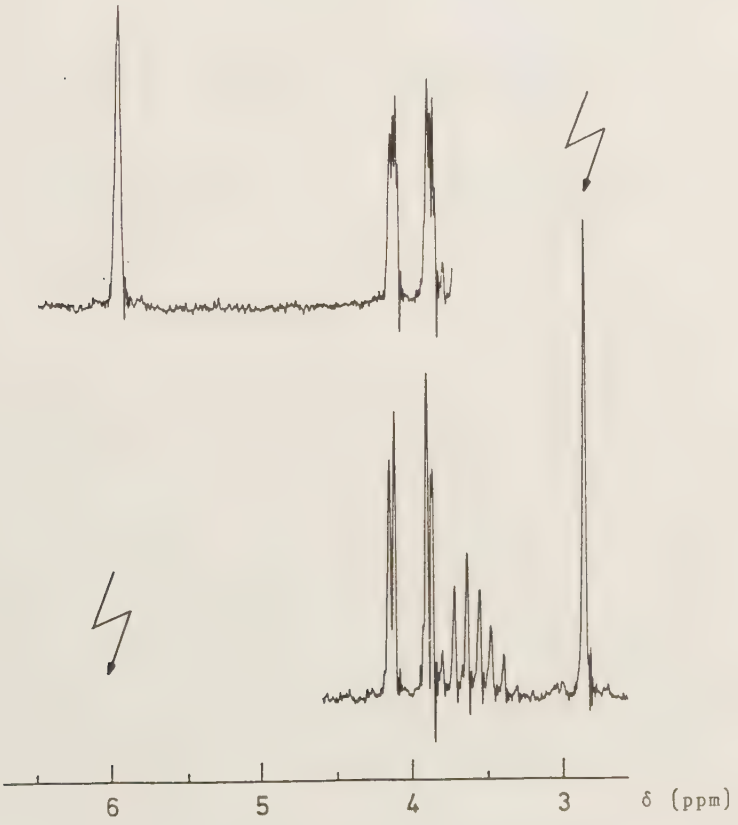
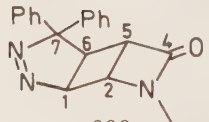


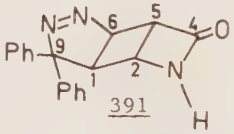
Abb. 56b : Entkopplungsexperimente im 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 389 ($CDCl_3$)

Ein unerwartetes Zuordnungskriterium ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der Isopropyl-Protonen. Diese erscheinen im Isomeren 389 verglichen mit 388 jeweils um ca. 0.4 ppm hochfeld-verschoben. Betrachtungen am Molekülmodell zeigen, daß sich der Substituent am Lactam-Stickstoffatom in 389 oberhalb der Ebene und damit im abschirmenden Bereich des Fluorenfragmentes befindet.

4.2.5 Addition von Diphenyldiazomethan (357) an 221



390



391

Die regioisomeren Cycloaddukte 390 und 391 lassen sich nach der thermischen Behandlung (80°C in Toluol) von 221 und Diphenyldiazomethan (357) als farbloses, kristallines Gemisch (≈ 2:1) isolieren. Ihre Trennung gelang nicht. Obgleich das Proton am Lactam-Stickstoffatom eine zusätzliche Komplizierung des Protonenresonanzspektrums erwarten läßt, ist es trotzdem möglich, die NMR-Signale zuzuordnen und zu interpretieren. Sieht man von den Aryl-Protonen ab, so sind im ^{1}H-NMR-Spektrum des Produktgemisches 9 Signalgruppen zu beobachten. Das breite Signal bei δ = 6.55 ppm ist beiden Isomeren zugehörig (2 Protonen-Äquivalente) und leicht als N-H - Proton erkannt. Im Photopyridon 221 erscheint das entsprechende Signal unter

V18

analogen Bedingungen mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung. Die Signale bei δ = 2.93 ppm, δ = 3.63 ppm, δ = 4.01 ppm und δ = 5.70 ppm können allein auf Grund ihrer Intensität auf ein Isomeres zurückgeführt werden. Das scharfe Tieffeld-Dublett erinnert sofort an 388 und 390 sowie an die 3,8,9-triazatricyclischen Azetidine. Typisch für diese Regioisomeren ist auch die 'dd'-Aufspaltung des Signals bei δ = 3.63 ppm mit der großen ^{3}J(1-H,6-H)-Kopplung (= 4.2 Hz), die auch im Tieffeld-Dublett beobachtet wird. Selektives Einstrahlen bei δ = 5.70 ppm (Abb. 57b) bestätigt die Korrelation: das 'dd' vereinfacht sich zum Dublett, die kleine Restkopplung (J = 2.0 Hz) rührt erfahrungsgemäß von der 5-H,6-H - Wechselwirkung her. Unter den Einstrahlungsbedingungen gewinnt auch das Dublett bei δ = 4.01 ppm deutlich an Schärfe, ein Hinweis auf die sehr kleine (geschätzt $\leq \sim$0.5 Hz), aber dennoch nachweisbare ^{3}J(1-H,2-H)-Kopplung. Das breite Hochfeld-"Quartett" (δ = 2.93 ppm) schließlich sollte von 5-H verursacht werden. Beim selektiven Entkoppeln des Protons am Lactam-Stickstoffatom vereinfacht sich dieses "Quartett" zum "Triplett". Es liegt demzufolge eine relativ große ^{4}J(N-H,5-H)-'cross-ring'-Kopplung ($\simeq$ 2.5 Hz) vor: im Photopyridon 221 beträgt die entsprechende ^{4}J(N-H,4-H)-Kopplung 1.1 Hz [263]. Die Restkopplungen im N-H - entkoppelten "Triplett" stellen ^{3}J(5-H, 2-H) und ^{3}J(5-H,6-H)-Wechselwirkungen dar.

Auch die Signale von 391 zeigen Charakteristika, wie sie in den 3,7,8-Triazatricyclen beobachtet werden. Dies trifft insbesondere für das breite Tieffeld-'dd' sowie für das Dublett bei δ = 3.39 ppm zu: Gestützt auf Entkopplungsexperimente sind diese Signale auf 6-H bzw. 1-H zurückzuführen. Offensichtlich ist auch der Effekt des selektiven Einstrahlens bei δ = 5.80 ppm (6-H) auf die Resonanzen bei δ = 3.20 ppm und δ = 3.75 ppm. Während die Triplett-Kontur der ersteren

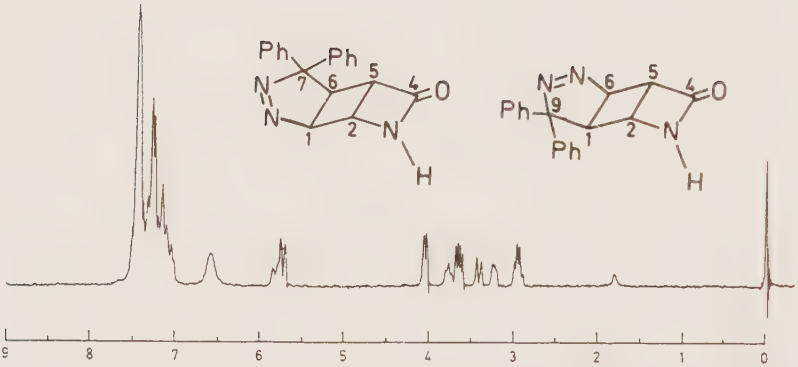
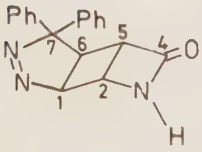


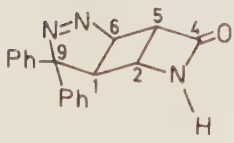
Abb. 57a : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches von 390 und 391 ($CDCl_3$)

^{1}H-NMR-Daten von 390 ($CDCl_3$):



δ = 2.93 ppm (bq, J = 2.5 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.63 ppm (dd, J = 4.2 Hz, J = 2.0 Hz; 1H, 6-H)
δ = 4.01 ppm (d, J = 3.0 Hz; 1H, 2-H)
δ = 5.70 ppm (d, J = 4.2 Hz; 1H, 1-H)
δ = 6.55 ppm (bs; 1H, N-H)
δ = 7.0 - 7.6 ppm (m; 10H, Aromaten-H)

^{1}H-NMR-Daten von 391 ($CDCl_3$):



δ = 3.20 ppm (bd, J = 3.0 Hz; 1H, 2-H)
δ = 3.39 ppm (d, J = 4.3 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.75 ppm (bt, J = 2.5 Hz; 1H, 5-H)

^{1}H-NMR-Daten von 391 ($CDCl_3$; Fortsetzung):

δ = 5.80 ppm (dt, J = 4.3 Hz, J = 1.2 Hz; 1H, 6-H)

δ = 6.55 ppm (bs; 1H, N-H)

δ = 7.0 - 7.6 ppm (m; 10H, Aromaten-H)

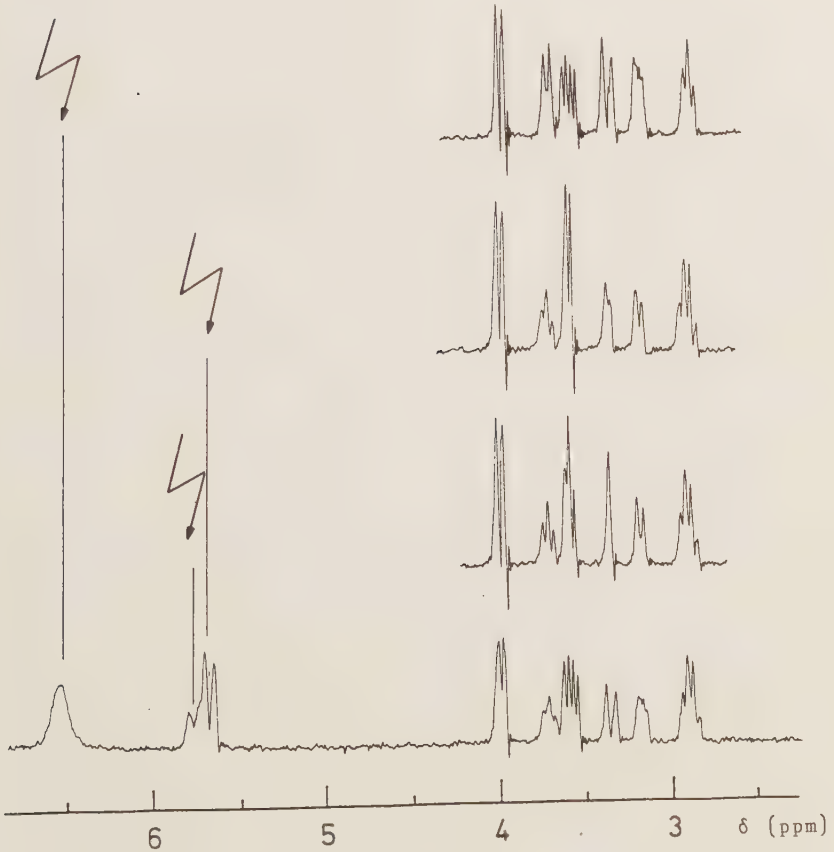


Abb. 57b : Entkopplungsexperimente im 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches von 390 und 391 ($CDCl_3$)

signifikanter hervortritt, läßt das breite Signal bei δ = 3.20 ppm ('dd'?) beim Einstrahlen eine klare Dublett-Struktur erkennen. Wichtig für die Zuordnung der beiden Resonanzen ist die Tatsache, daß beim selektiven Entkoppeln des N-H - Protons eine Kopplung im Triplett (δ = 3.75 ppm, J = 2.5 Hz) wegfällt. Dieses Signal sollte demnach von 5-H herrühren, während das bei δ = 3.20 ppm von 2-H verursacht werden sollte. Die alternative Möglichkeit beinhaltet eine ^{3}J(N-H,2-H)-Wechselwirkung von ^{3}J = 2.5 Hz. Sie ist in dieser Größenordnung als wenig wahrscheinlich anzusehen, im Photopyridon 221 beträgt sie lediglich 0.5 Hz [263]. Die getroffene Zuordnung ist insofern bemerkenswert, als die relativen chemischen Verschiebungen der Lactam-Protonen verglichen mit ander monocyclischen und bicyclischen Lactamen eine ungewöhnliche Reihenfolge einnimmt. Sie findet jedoch ihre Bestätigung im ^{13}C-NMR-Spektrum des Isomerengemisches. Auch hier lassen sich die ^{1}J(C,H)-Dubletts im Hochfeldbereich (δ < 60 ppm) an Hand der Signalintensitäten den Isomeren 390 und 391 zuweisen. Die Kohlenstoffatome in Position 2 werden leicht an ihrer großen ^{1}J(C,H)-Kopplung ($\simeq$ 170 Hz) erkannt. Die Signale bei δ = 54.7 ppm und δ = 55.8 ppm liegen im Erwartungsbereich der α-Carbonyl-C-Atome. Beobachtet man die reduzierten Kopplungen dieser Resonanzen beim Einstrahlen in den Frequenzbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums (δ = 4.8 ppm und δ = 2.0 ppm), so kommt man zu den in Tab. 31 skizzierten Ergebnissen. Sie rechtfertigen die im ^{1}H-NMR-Spektrum getroffene Zuordnung der Protonenresonanzen.

^{1}H-NMR	^{13}C-NMR (δ(ppm))						
Einstrahlen bei	390:		54.7			49.5	41.2
	391:	55.8		50.6	49.7		
2.0 ppm			≈17			37	27
		≈32		≈21	24		
4.8 ppm			30			≈12	18
		17		≈26	≈20		

Tabelle 31 : Reduzierte ^{1}J(C,H)-Kopplungen (in Hz) der Hochfeld-C-Resonanzen im 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Isomerengemischs 390 und 391 beim Einstrahlen in den Frequenzbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums

5. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 6-AZABICYCLO-$(3.2.0.0^{2,4})$HEPTANEN

5.1 Cyclopropanierung von 49 und 221 - 223

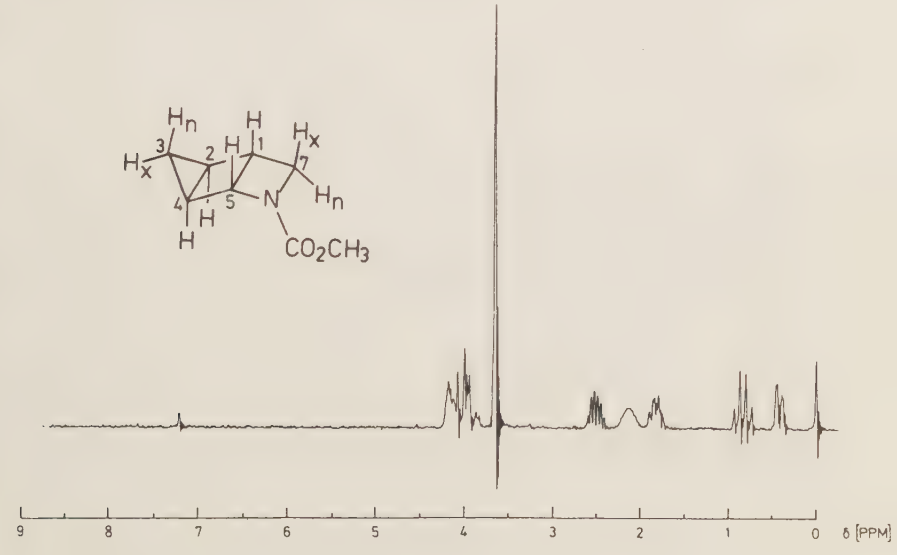
Da die Addition von Diazomethan an 2-Azabicyclo(2.2.0)hexene nicht gelang, wurden, dem präperativen Ziel folgend, direkte Cyclopropanierungsmethoden zur Darstellung von 6-Azatricyclo-$(3.2.0.0^{2,4})$heptanen gesucht. Dabei erwies sich das klassische Verfahren nach H.E.SIMMONS und R.D.SMITH [44,45] als ungeeignet. Bei der Umsetzung von 49 mit dem Zn/Cu-Paar in Gegenwart von Methylenjodid [613] konnten nach 48 h ca. 80% des Ausgangsmaterials (49) neben Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung zurückgewonnen werden. Hinweise auf die Zielsubstanz fehlten. Analoge Versuche mit 221 und 223 verliefen ebenfalls negativ. V19

392 : R = CO_2CH_3, X = CH_2
393 : R = H, X = C=O
394 : R = CH_3, X = C=O
395 : R = i-Pr, X = C=O

Behandelt man dagegen die bicyclischen Hexene 49, 221 - 223 mit Diazomethan in Gegenwart von Palladium(II)acetat, so fallen die Tricyclen 392 - 395 in hohen Ausbeuten an. Dieses, von J.KOTTWITZ und H.VORBRÜGGEN beschriebene Verfahren, eignet sich ausschließlich zur Cyclopropanierung gespannter Ringsysteme [614]. V20 V21 V22 V23

Die in den Kernresonanzspektren beobachteten Phänomene sollen exemplarisch am tricyclischen Azetidin 392, welches bereits auf anderem Wege synthetisiert, jedoch NMR-spektroskopisch unzureichend charakterisiert wurde [63], und am Lactam 395 aufgezeigt werden.

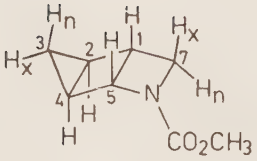
Der Cyclopropanring besitzt eine diamagnetische Anisotropie senkrecht zur Ringebene, die eine Abschirmung der Ringprotonen bewirkt, so daß deren Resonanzfrequenz im Vergleich zu anderen gesättigten Carbocyclen besonders hoch liegt. Das AB-System mit den Signalen bei δ = 0.45 ppm und δ = 0.87 ppm im ^{1}H-NMR-spektrum von 392 kann daher unschwer den Methylen-Protonen am Kohlenstoffatom C-3 zugeordnet werden [615]. Die magnetische Nichtäquivalenz ergibt sich aus der Struktur von 392. 3-exo-H und 3-endo-H lassen sich an Hand ihrer Kopplungen unterscheiden. Dabei führt die ^{2}J(H,H)-Kopplung (im Cyclopropan: ^{2}J(H,H) = -4.3 Hz [604]) und die in Cyclopropanen stets kleinere vicinale trans- als cis-Kopplung in 392 und ähnlichen Verbindungen zu einer 'dt'-Aufspaltung, wie sie im Hochfeld-Signal beobachtet wird (^{2}J(3-exo-H,3-endo-H) = (-)5.4 Hz; ^{3}J(3-endo-H,2-H) = ^{3}J(3-endo-H,4-H) = 1.5 Hz). Die vicinale cis-Kopplung von 3-exo-H mit den benachbarten Methin-Protonen liegt betragsmäßig in der Größenordnung der geminalen ^{2}J-Wechselwirkung, wodurch die "Quartett"-ähnliche Signalform resultiert.



Seite 151 (unten):

Abb. 58a : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 392 ($CDCl_3$; 25°C)

^{1}H-NMR-Daten von 392 ($CDCl_3$; 25°C):



δ = 0.45 ppm (dt, J = (-)5.4 Hz, J = 1.5 Hz; 1H, 3-endo-H)
δ = 0.87 ppm (q, J = 5.4 Hz; 1H, 3-exo-H)
δ = 1.88 ppm (m; 1H, 2-H)
δ = 2.15 ppm (bs; 1H, 4-H)
δ = 2.58 ppm (dq, J = 6.1 Hz, J = 3.0 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.72 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.94 ppm (ddd, J = (-)8.8 Hz, J = 2.8 Hz, J = 1.2 Hz; 1H, 7-endo-H)
δ = 4.20 ppm (dd, J = (-)8.8 Hz, J = 6.1 Hz; 1H, 7-exo-H)
δ ≃ 4.3 ppm (5-H, von 7-exo-H überlagert)

Die Resonanzen der dem Azetidin-Sickstoffatom benachbarten Methin- und Methylen-Protonen erscheinen erwartungsgemäß im Bereich von δ ∿ 4 ppm. Die Signale der 7-endo- und 7-exo-Methylenwasserstoffe weisen die gleichen Kopplungsmerkmale auf, wie sie in 49 und den Cycloaddukten von 49 nachgewiesen und in Kapitel III.1 und III.3 beschrieben wurden. Es soll daher an dieser Stelle nicht weiter auf die dort erläuterten Phänomene eingegangen werden. Das Signal von 5-H ist von dem des 7-exo-H überlagert und entzieht sich daher einer genaueren Untersuchung.

Interessanter gestaltet sich die Zuordnung der verbleibenden, intensitätsgleichen Signale bei δ = 1.88 ppm, δ = 2.15 ppm und δ = 2.58 ppm. Eine erste qualitative Analyse läßt vermuten, daß infolge der erwähnten Anisotropie des Cyclopropanringes die beiden Hochfeld-Multipletts auf 2-H und 4-H zurückzuführen sind, wobei letzteres auf Grund des induktiven Effektes des Stickstoffatoms das geringfügig tieffeldverschobene Signal (δ = 2.15 ppm) verursachen sollte. Das 'dq' bei δ = 2.58 ppm erscheint im Erwartungsbereich von 1-H.

Eine genaue Zuordnung der Signale kann mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums getroffen werden. Dabei erweist sich die Tatsache als hilfreich, daß die Cyclopropankohlenstoffsignale des Bicyclo(2.1.0)pentan-Systems im Hochfeldbereich zu suchen sind [616] und daß sich die Brückenkohlenstoffatome in dieser Verbindungsklasse durch eine große ^{1}J(C,H)-Kopplung ($\simeq$ 176 Hz) zu erkennen geben [616]. Zudem ist für die Resonanz von C-4 erfahrungsgemäß mit Temperaturphänomenen zu rechnen. Beide Kriterien treffen auf das Signal bei δ = 20.6 ppm zu, die Resonanz bei δ = 18.6 ppm ist auf C-2 zurückzuführen.

Mit diesen Resultaten vermag man nun auch das ^{1}H-NMR-Spektrum zu interpretieren. Durch selektives Einstrahlen in das Protonenresonanzspektrum bei δ = 1.8 ppm verschwinden sämtliche C,H-Kopplungen von δ = 18.6 ppm (C-2), während das Signal von C-4 noch eine ausgeprägte Linienbreite infolge nicht vollständig aufgehobener ^{1}J(C,H)-Wechselwirkungen zeigt. Einstrahlen bei δ = 2.5 ppm entkoppelt das ^{13}C-Signal bei δ = 35.8 ppm. Die Doppelresonanz-Experimente bestätigen somit die oben vermutete Signalzuordnung.

Die Richtigkeit der Interpretation wird auch durch selektives Einstrahlen in die Resonanzpostionen der Wasserstoffe 2-H als auch 4-H gestützt. In beiden Experimenten vereinfachen sich die Signale von 3-exo-H zum Triplett, die von 3-endo-H zum Dublett.

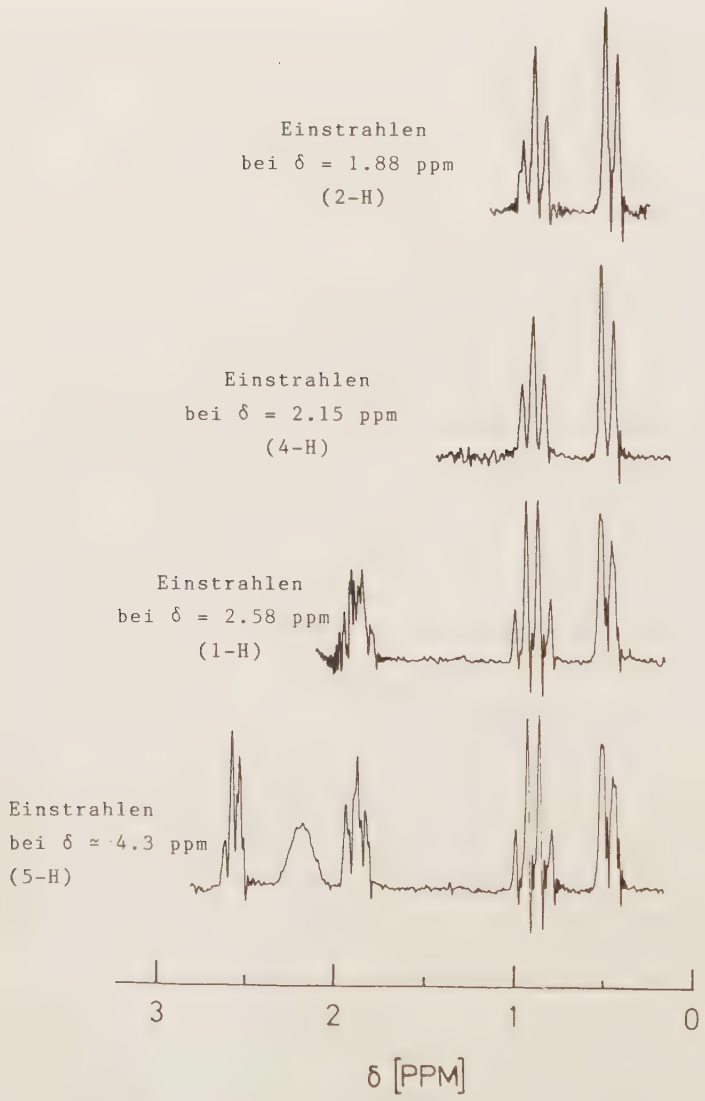


Abb. 58b : Entkopplungsexperimente im 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 392 ($CDCl_3$; 25°C)

Die Kopplungsverhältnisse im zentralen Cyclobutanring lassen sich nicht mit letzter Sicherheit aufklären. Die eng beieinanderliegenden Resonanzen von 1-H, 2-H und 4-H, sowie die sich z.T. überlagernden Signale von 5-H und 7-exo-H erschweren Doppelresonanzexperimente im ^{1}H-NMR-Frequenzbereich. Einstrahlen bei ca. δ = 4.3 ppm (5-H) führt zu einer Vereinfachung des Multiplettts bei δ = 1.88 ppm (2-H). In dem nun zu beobachtenden 'ddd' entsprechen die Kopplungen von J ≃ 5.5 Hz und J ≃ 1.4 Hz den Wechselwirkungen mit den Protonen an C-3, die Kopplung mit J ≃ 3.0 Hz findet sich zwar auch im Signal von 1-H, doch sollte auch eine ^{3}J(2-H,4-H)-Kopplung in dieser Größenordnung denkbar sein. Das breite Singulett (δ = 2.15 ppm; 4-H) bleibt unter den Doppelresonanzbedingungen unverändert. Anscheinend liegt eine allenfalls kleine vicinale 4-H,5-H - Kopplung vor. Dagegen vereinfacht sich das 'dq' zu einem Triplett-ähnlichen Gebilde (J ≃ 3.0 Hz). Offensichtlich wird beim Einstrahlen in den Resonanzbereich von 5-H auch die Frequenz von 7-exo-H getroffen, wodurch die vicinale cis-Kopplung im Signal von 1-H aufgehoben wird. Die Triplettierung wird von 7-endo-H und von 2-H (^{3}J) oder 4-H (^{4}J) hervorgerufen. Wie das Experiment zeigt, fällt beim Entkoppeln von 5-H eine relativ große ^{4}J(2-H,5-H)-Kopplung weg. Sie kann lediglich zu ∿ 3 Hz abgeschätzt werden. Die im zentralen Cyclobutanfragment des gespannten Tricyclus 392 diagonal gegenüberstehenden Wasserstoffe vermögen eine "W"-ähnliche Konformation einzunehmen, sie befinden sich nahezu in der Ebene des Cyclobutanringes. Diese Anordnung begünstigt ebenso eine ^{4}J-cross-ring-Kopplung wie der doppelte Bindungsweg, der diesem Prozeß zur Verfügung steht.

Beim selektiven Einstrahlen in die Resonanzposition von 1-H (δ = 2.58 ppm) und 5-H (δ ≃ 4.3 ppm) bleiben die Signale der 3-H - Methylenprotonen nahezu unverändert. Dieser Befund ist wichtig für den Nachweis der anti-Konfiguration von 392.

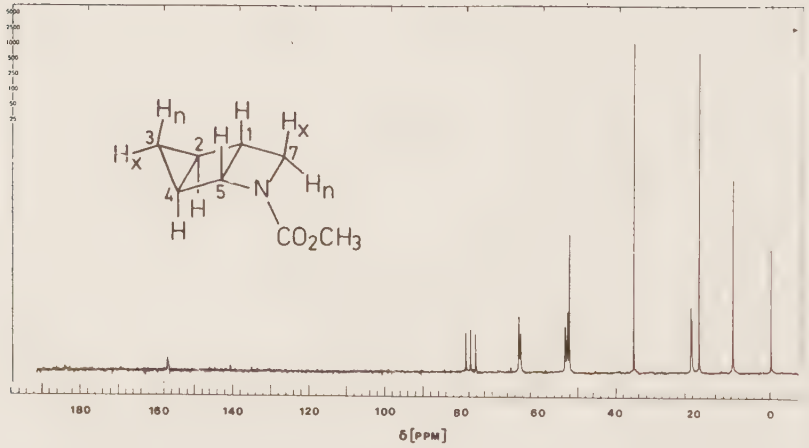


Abb. 59 : ^{1}H-breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 392 ($CDCl_3$; ∿ 20°C)

^{13}C-NMR-Daten von 392 ($CDCl_3$; ∿ 60°C):

δ = 10.0 ppm ("dd", ABX, $^{1}J(C,H)$ = 157 Hz; C-3)

δ = 18.6 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 180 Hz; C-2)

δ = 20.6 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 183 Hz; C-4)

δ = 35.8 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 156 Hz; C-1)

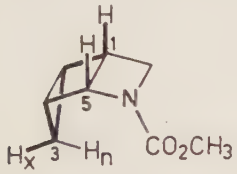
δ = 51.8 ppm (q, $^{1}J(C,H)$ = 146 Hz; OCH_3)

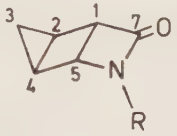
δ = 52.9 ppm (tm, $^{1}J(C,H)$ = 148 Hz; C-7)

δ = 65.2 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 165 Hz; C-5)

δ = 156.7 ppm (s; C=O)

Weitreichende Kopplungen sind immer dann zu erwarten, wenn, wie bereits erwähnt, die betreffenden C-H - und C-C - Bindungen in einer zick-zack-Anordnung (^{4}J: "W"-Anordnung) vorliegen. Dies ist im syn-Isomeren 392b der Fall. Das offensichtliche Fehlen dieser ^{4}J-Kopplung darf als Bestätigung der anti-Konfiguration von 392 aufgefaßt werden.





393 : R = H
394 : R = CH_3
395 : R = i-Pr

Beim Übergang von 392 zu den tricyclischen Lactamen 393 - 395 beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der 3-endo- und 3-exo-Methylenprotonen um jeweils $\Delta\delta \simeq 0.4$ ppm. Der Habitus der Signalgruppen bleibt jedoch wegen der zu 392 analogen Kopplungsverhältnisse erwartungsgemäß erhalten (siehe z.B. Abb. 60). Die Resonanzen bei $\delta \sim 3.2$ ppm und $\delta \sim 3.7$ ppm beziehen sich auf 1-H und 5-H; die Begründung wurde bereits bei der Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren der Photopyridone sowie deren Diazoalkan-Addukte geliefert. Die Protonen 2-H und 4-H sind in den Verbindungen 393 - 395 nahezu magnetisch äquivalent und erscheinen im Bereich $\delta \simeq 2.1 - 2.2$ ppm. Im Falle des N-Methyl-Derivates (394) können jedoch zwei eng beieinanderliegende Signalgruppen separiert werden. Im Hochfeldmultiplett mit dem Zentrum bei $\delta = 2.07$ ppm sind vier Kopplungen zu erkennen. Neben den vicinalen cis- und trans-Wechselwirkungen zu den Protonen an C-3 verursachen zwei weitere, gleich große Kopplungen die 'dtd'-Struktur dieses Signals. Die drei Parameter finden sich im Multiplett bei $\delta = 2.22$ ppm wieder, eine zusätzliche Aufspaltung ($J = 2.8$ Hz) verleiht dieser Resonanz den Charakter eines 'dddd'.

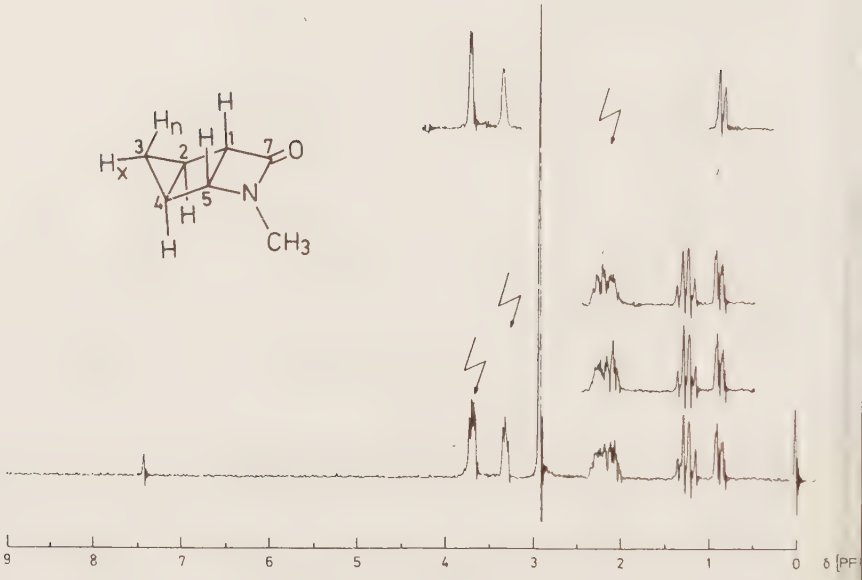
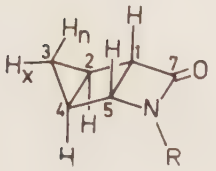


Abb. 60 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 394 ($CDCl_3$)

Dem Hochfeld-Signal (δ = 2.07 ppm) kann wahrscheinlich auf Grund des schwächeren induktiven Effektes der Carbonylgruppe das Proton an C-2 zugeordnet werden. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch im ^{1}H-NMR-Spektrum des Photopyridons 221 beobachten: auch dort erscheint 5-H im Vergleich zu 6-H um ≈ 0.1 ppm hochfeldverschoben [263]. Die vicinale cis-Kopplung der Wasserstoffe 1-H und 5-H (jeweils 'dd') beträgt, wie Entkopplungsexperimente zeigen, ^{3}J(1-H,5-H) = 1.9 Hz. Ihre Signale weisen zudem eine Aufspaltung von J = 2.8 Hz bzw. J = 3.5 Hz auf. Letztere stellen, basierend auf der vorgeschlagenen Signalzuordnung, ^{4}J-cross-ring-Kopplungen dar. Derartige Wechselwirkungen in dieser Größenordnung wurden bereits im Azetidin 392 erkannt und lassen sich in Derivaten von 392 (Substituenten an C-3) durch selektive Entkopplung nachweisen.(s. nachfolgende Kapitel).



	393 R = H	394 R = CH_3	395 R = $(CH_3)_2CH$
1-H	3.35 (dd, J = (-)3.3 Hz, J = 1.8 Hz)	3.29 (dd, J = (-)2.8 Hz, J = 1.9 Hz)	3.15 (dd, J = (-)2.5 Hz, J = 1.8 Hz)
2-H	2.11 (m)	2.07 (dtd, J = 5.5 Hz, J = 3.5 Hz, J = (-)3.5 Hz, J = 1.4 Hz)	2.17 (m)
3-exo-H	1.23 (q, J = 5.5 Hz)	1.24 (q, J = 5.5 Hz)	1.18 (q, J = 5.6 Hz)
3-endo-H	0.85 (dt, J = 5.5 Hz, J = 1.3 Hz)	0.86 (dt, J = 5.5 Hz, J = 1.4 Hz)	0.81 (dt, J = 5.6 Hz, J = 1.4 Hz)
4-H	2.11 (m)	2.22 (dddd, J = 5.5 Hz, J = 3.5 Hz, J = (-)2.8 Hz, J = 1.4 Hz)	2.17 (m)
5-H	3.69 (dd, J = (-)4.5 Hz, J = 1.8 Hz)	3.67 (dd, J = (-)3.5 Hz, J = 1.9 Hz)	3.66 (dd, J = (-)3.0 Hz, J = 1.8 Hz)
Andere H	7.05 (bs; N-H)	2.91 (s; CH_3)	1.26 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2CH$) 1.29 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2CH$) 3.91 (sept, J = 6.6 Hz, $(CH_3)_2C\underline{H}$)

Tabelle 32 : ^{1}H-NMR-Daten von 393 - 394 ($CDCl_3$), chem. Verschiebung δ in ppm.

Die enge strukturelle Verwandtschaft zu 392 wird auch in den ^{13}C-NMR-Spektren der tricyclischen Lactame deutlich. Als gemeinsame Besonderheit ist die scharfe Doppeldublett-Struktur des C-3 - Signals zu erwähnen. Dieses stellt den X-Teil eines ABX-Systems höherer Ordnung dar. Die beiden verbleibenden Cyclopropankohlenstoffe C-2 und C-4 sind im ^{13}C-NMR-Spektrum von 393 - 395 ebenfalls an der auffällig großen ^{1}J(C,H)-Kopplungskonstante zu erkennen. Sie erscheinen deutlich separiert ($\Delta\delta \sim 4 - 8$ ppm) und können an Hand von β-Inkrementen [617] zugeordnet werden. Auch hier gibt C-4 zum tieffeldverschobenen Signal Anlaß. Die Signale der Lactam-Kohlenstoffatome C-1 und C-5 liegen im Rahmen der bisher gefundenen Werte. Entkopplungsexperimente zeigen, daß die Beziehung δ(C-1) < δ(C-5) gilt. Lediglich im N-Methyl-Derivat 394 sind die beiden Kohlenstoffatome exakt magnetisch äquivalent. In den Signalgruppen der Vierringkohlenstoffatome sowohl in 392 als auch in 393 - 395 können wegen des Auftretens von Effekten höherer Ordnung ^{2}J- und weiterreichende Kopplungen nicht bestimmt werden.

Stellvertretend für die tricyclischen Lactame 393 - 395 sind in Abb. 61a und 61b die ^{13}C-NMR-Spektren des N-Isopropylderivates dargestellt.

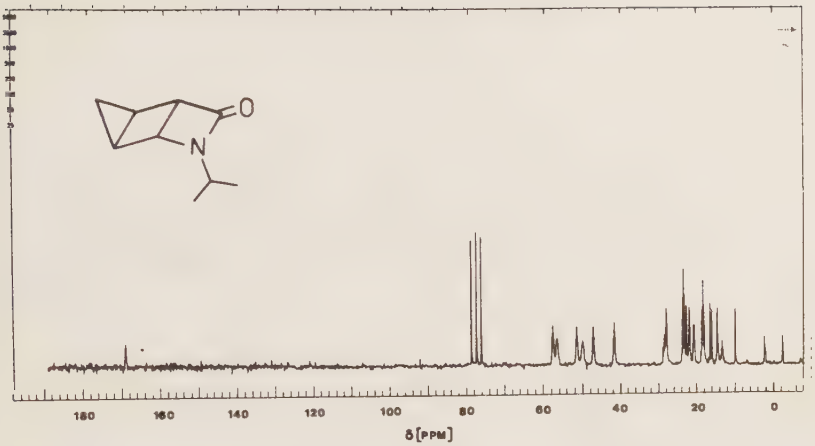


Abb. 61a : ^{1}H-gekoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 395 ($CDCl_3$)

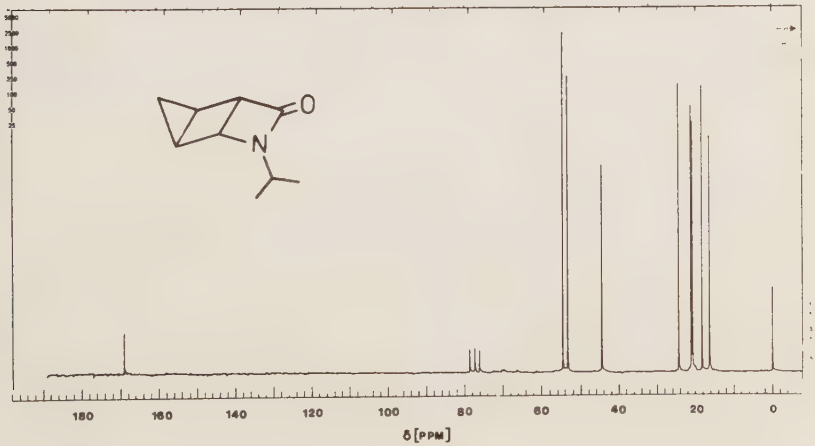
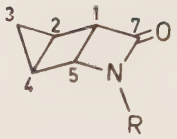


Abb. 61b : ^{1}H-breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 395 ($CDCl_3$)



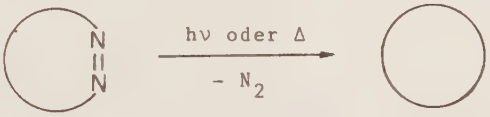
	393 R = H	394 R = CH_3	395 R = $(CH_3)_2CH$
C-1	57.5 (158)	56.4 (164)	54.5 (157)
C-2	17.9 (181)	18.5 (183)	18.3 (183)
C-3	17.2 (157)	16.3 (157)	16.4 (158)
C-4	25.0 (180)	22.3 (182)	24.4 (180)
C-5	51.7 (163)	56.4 (164)	53.2 (169)
C-7	172.0 (-)	170.9 (-)	169.1 (-)
Andere C	-	27.6 (138; N-CH_3)	21.1 (127; $CH(\underline{C}H_3)_2$) 44.4 (138; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

Tabelle 33 : ^{13}C-Resonanzen δ(in ppm) der tricyclischen Lactame 393 - 395; in Klammern: $^1J(C,H)$ (in Hz)

5.2 Thermische und photochemische Stickstoffeliminierung aus den tricyclischen 1-Pyrazolinen

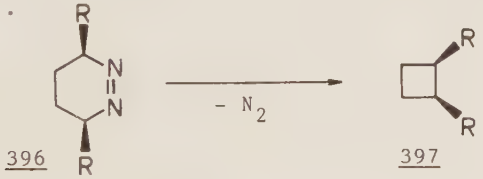
5.2.1 Einleitende Bemerkungen

Die präperative Bedeutung cyclischer Azoverbindungen liegt u.a. darin, daß durch thermisch oder photochemisch induzierte Stickstoffabspaltung ringverengte Systeme zugänglich sind (Gl. 99) [266,618,619].



(99)

Die Effizienz dieses Verfahrens kann insbesondere bei der Darstellung gespannter, sterisch gehinderter, antiaromatischer oder anderweitig interessanter Moleküle unter Beweis gestellt werden. So läßt sich zum Beispiel auf diesem Wege das 3,4,5,6-Tetrahydropyridazin 396 (R = Alkyl-) unter Konfigurationserhaltung in das Cyclobutan 397 überführen [620,621,622].



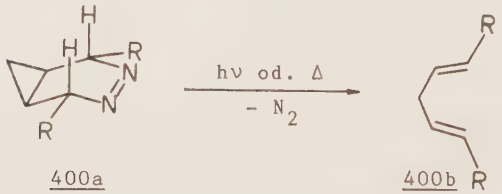
396 397

(100)

Auch anellierte, überbrückte und spiroverknüpfte Polycyclen sind nach Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen A synthetisierbar. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten R.CRIEGEE und A.RIMMELIN mit der Darstellung von Bicyclo(2.1.0)pentan

9 aus 2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hex-2-en (398) [623]. Einen alternativen Weg zu den anellierten Cyclopropanen bietet die Thermolyse und/oder Photolyse von 1-Pyrazolinen, wie z.B. 399 [624,625], an [491,626,627,628]. Dagegen wird nach thermischer oder photochemischer Anregung von 399 ausschließlich das Dien 400 isoliert [629,630].

398 9 399 (10



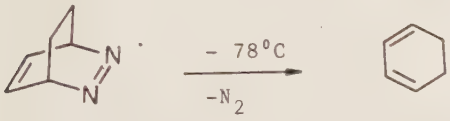
400a 400b (10

Die N_2-Eliminierungen aus cyclischen Azoverbindungen verlaufen in vielen Fällen nicht eindeutig. Miteinander konkurrierende Reaktionswege über diradikalische, zwitterionische, dipolare oder carbenartige Zwischenstufen führen dabei mitunter zu komplexen Produktgemischen, deren Ausmaß u.a. von der Ringgröße, den Substituenten und den Eliminierungsbedingungen (hν oder Δ) abhängt [266].

5.2.2 Zum Mechanismus der thermischen Stickstoffeliminierung aus cyclischen Azoverbindungen

Die bei der thermischen Zersetzung von cyclischen Azoverbindungen beobachteten Aktivierungsenergien überstreichen den sehr weiten Bereich von ca. 10 - 45 kcal/mol [266,618]. Dabei

liegen die Bicyclen 401 und 403 im unteren bzw. oberen Grenzbereich. 401 zerfällt bereits bei -78°C spontan [631], das Dihydroderivat 403 dagegen benötigt zur Stickstoffeliminierung immerhin Temperaturen um ca. 200°- 240°C [632,633]. Die ausgeprägte thermische Labilität von 401 deutet auf einen konzertierten und orbitalerlaubten Reaktionsverlauf ($\sigma^2+\sigma^2+\pi^2$ - Cycloreversion) hin [634], während das Tetrahydropyridazin 403 einen zweistufigen Zerfall über das Diradikal 404 erleidet [635].



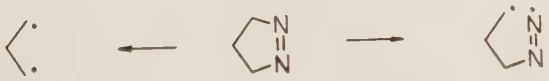
(103)

401 402

(104)

403 287 285

Die erste Thermolyse eines Pyrazolins wurde bereits frühzeitig von E.BUCHNER beschrieben [636]. Läßt sich die Stereochemie der bei der Pyrolyse α-aryl- und α-vinyl-substituierter 1-Pyrazoline anfallenden Produkte noch befriedigend auf der Basis diradikalischer Übergangszustände erklären [266,634], so trifft dies für α-Alkyl-Derivate nicht mehr zu [637]. Andererseits sprechen für die Mehrzahl der 1-Pyrazoline insbesondere kinetische Deuterium-Isotopeneffekte für einen synchronen N_2-Eliminierungsmechanismus unter Beteiligung des Trimethylendiradikals 404 [638]. Ein alternativer Reaktionsweg über das Diazenylradikal 405 [639] vermag die experimentellen Befunde ebenfalls nur unzureichend zu erklären [640,641].



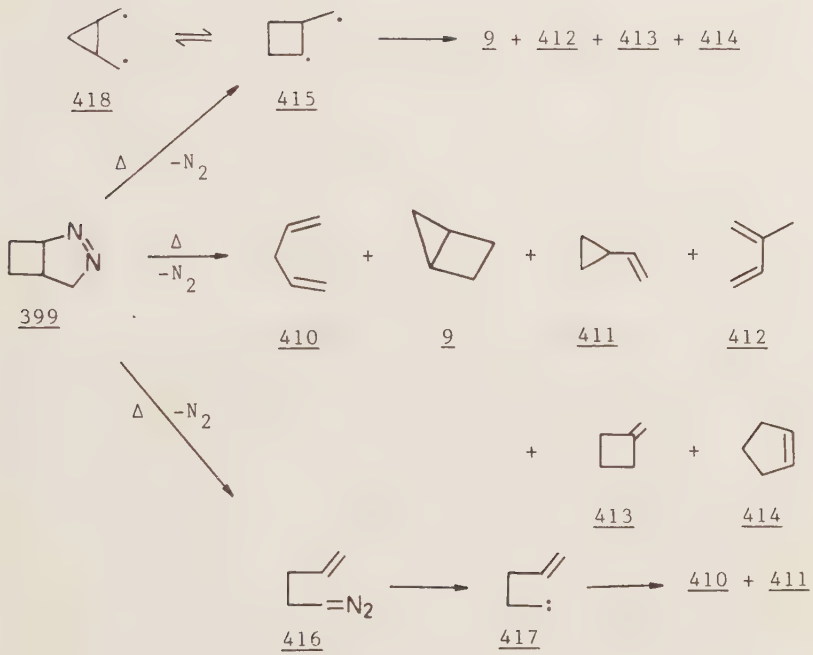
(105)

404 405

Zwitterionische Intermediate sind für die Thermolyse von 1-Pyrazolinen mit α-ständigen Carbonyl-Substituenten postuliert worden [642].

406 407 408 409 (10)

Anellierte 1-Pyrazoline lassen sich gleichfalls über radikalische Intermediate zu Cyclopropanen thermolysieren [643]. Mit abnehmender Ringgröße tritt jedoch die Cycloreversion unter Ausbildung einer ungesättigten Diazoverbindung in den Vordergrund [644,645,646,647]. Bei der thermischen Behandlung von 399 konnten neben dem Dien 410 und dem Hausan 9 noch vier weitere Produkte charakterisiert werden [624]. Mechanistische Untersuchungen am syn- und anti-cis-3,4-Dimethylderivat von 399 legten den Schluß nahe, daß das 1,4 Pentadien 410 und das Vinyl-cyclopropan 409 aus dem Carben 414 entstehen, das Bicyclo(2.1.0)pentan 9 jedoch über das Diradikal 415 gebildet wird [625]. Als potentielle Vorstufe von 417 wird die Diazoverbindung 416 angesehen, die wiederum durch 1,3-Cycloreversion aus 399 entsteht. Das zu 415 isomere Diradikal 418, als Intermediat der (photochemisch induzierten) "Di-π-Methan-Umlagerung" bekannt [648,649,650], spielt offenbar bei der Thermolyse von 399 keine Rolle. Ebenso kann die Beteiligung des Carbens 417 an der Entstehung von 9 ausgeschlossen werden.



Schema 14

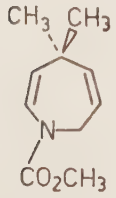
5.2.3 Thermolyse von 380 und 381

Die Dimethylpyrazoline erweisen sich als thermisch außerordentlich stabil. 381 kann bei Temperaturen um 100°C (0.02 Torr) ohne Zersetzung destilliert werden. Das kristalline 7,7-Dimethylderivat zeigt erst ab ca. 145°C Zersetzungser- V24 V25

scheinungen, läßt sich aber bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt im Vakuum (0.01 Torr) sublimieren. Weiteres Erhitzen von 380 und 381 in Substanz (ohne Lösungsmittel) führt unter Schwarzfärbung der Proben zu polymerem Material. Gasphasenthermolyse (450°C/0.001 Torr) von 381 läßt dagegen das Dihydroazepin 461 entstehen. Die spektroskopischen Eigenschaften dieses bisher unbekannten Siebenringes werden im Zusammenhang mit den Thermolysen von 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)-heptanen beschrieben. V50

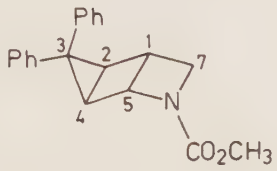
In keinem der erwähnten Thermolyseexperimenten existieren Hinweise auf definierte Nebenprodukte.

Das thermische Verhalten von 380 und 381 in bezug auf Aktivierungsenergien entspricht offenbar annähernd dem der 3- bzw. 3,5-methylsubstituierten Pyrazoline. Werte von $E_a \sim 40$ kcal/mol wurden für diese Substanzen gemessen [651] und sollten auch, wie die Experimente zeigen, in dieser Größenordnung für die tricyclischen Pyrazoline erwartet werden.



461

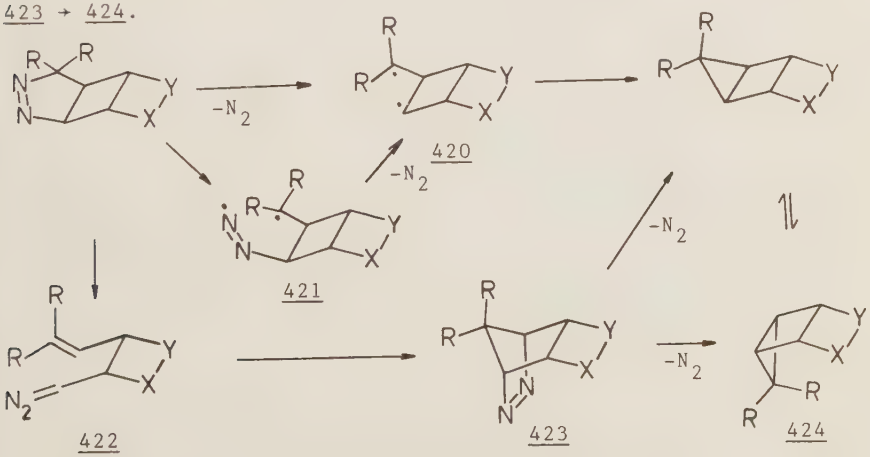
5.2.4 Thermolyse von 382 und 383



419

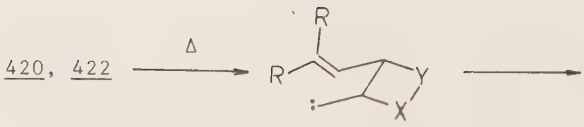
Behandelt man das Diphenyl-Pyrazolin 382 oder 383 in Xylol bei 120°C, so läßt sich in beiden Fällen nach 2 h das tricyclische Azetidin 419 isolieren. Die hohen Produktausbeuten sowie die relativ milden Reaktionsbedingungen legen die Beteiligung des Diradikals 420 nahe, wobei die Diarylsubstitution eine Stabilisierung von 420 ermöglichen sollte. Das Diazenylradikal 421 kann bei der Entstehung von 419 nicht ausgeschlossen werden, wogegen der Weg über die Cycloreversion/-addition - Sequenz im Sinne des Schemas 15 auf geometrische Restriktionen stoßen wird. Dies gilt für die Isomerisierung 422 → 423 wie für die Stickstoffeliminierung 423 → 424.

V26
V27



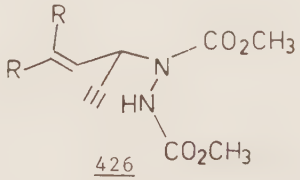
X = NCO_2CH_3; Y = CH_2 od. X = CH_2; Y = NCO_2CH_3

Schema 15



425

Auch die Route über das Carben 425, das z.B. als Intermediat bei der (photochemisch induzierten) Generierung der Acetylenverbindung 426 aus der entsprechenden Vorstufe 422 (X = Y = N-CO_2CH_3) postuliert wird [65], scheint bei der Thermolyse von 382 bzw. 383 nicht beschritten zu werden.



426

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 419 weist einige Besonderheiten auf. Diese betreffen in erster Linie die Cyclopropan-Wasserstoffatome 2-H und 4-H, die im Vergleich zu 392 drastisch tieffeldverschobene Signale verursachen. Beide stellen Tripletts dar, wobei die Resonanz von 4-H deutlich linienverbreitert in Erscheinung tritt. Die Protonen 5-H und 7-H sind magnetisch nahezu äquivalent und veranlassen ein komplexes Multiplett, das bei δ = 4.05 ppm zentriert ist. ^{4}J-cross-ring-Kopplungen können auch hier nur vermutet werden, da im Signal von 1-H (δ = 2.40 ppm) eine Aufspaltung von 3.6 Hz, die als vicinale trans-^{3}J(1-H,2-H)-Kopplung aufzufassen wäre, nicht beobachtet wird. Die in den Resonanzen von 1-H und 2-H vorliegende Aufspaltung von 2.9 Hz bzw. 3.6 Hz stellen, wie noch an Hand von NMR-Untersuchungen ähnlicher Systeme zu zeigen sein

wird, mit großer Sicherheit ^4J-cross-ring-Kopplungen dar. Dabei bestätigt sich eine gewisse Regelmäßigkeit, die bereits bei den Lactamen 393 - 395 gefunden wurde: der Betrag der ^4J(2-H,5-H)-Kopplung ist stets größer als der der ^4J(1-H,4-H)-Wechselwirkung (419: ^4J(1-H,4-H) = (-)2.9 Hz; ^4J(2-H,5-H) = (-)3.6 Hz).

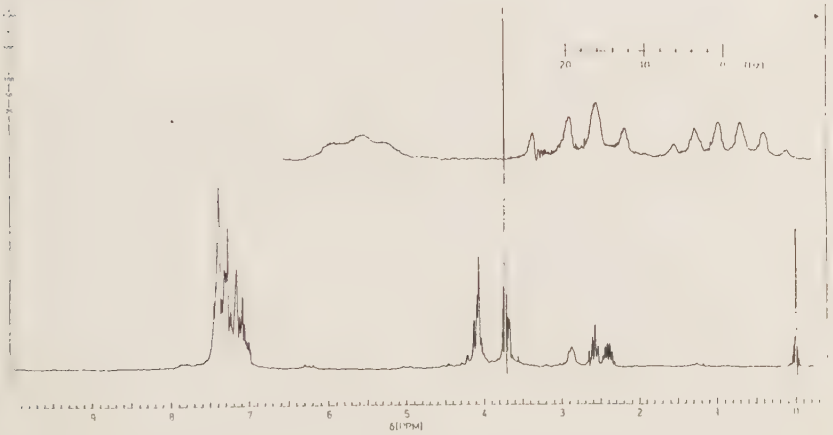
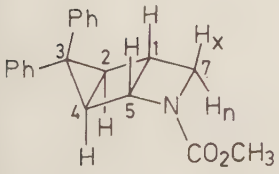


Abb. 62 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 419 ($CDCl_3$; Teilspektrum in 10-facher Dehnung; 60°C)

^{1}H-NMR-Daten von 419 ($CDCl_3$; 60°C):



δ = 2.40 ppm (dq, J = 5.8 Hz, J = 2.9 Hz; 1H, 1-H)

δ = 2.57 ppm (t, J = 3.6 Hz; 1H, 2-H)

δ = 2.86 ppm (bt, J = 3.6 Hz; 1H, 4-H)

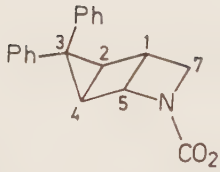
δ = 3.71 ppm (s; 3H, OCH_3)

δ = 4.05 ppm (m; 3H, 5-H, 7-endo-H, 7-exo-H)

δ = 6.9 - 7.5 ppm (m; 10H, Aromaten-H)

Die Zuordnung der ^{13}C-NMR-Signale orientiert sich an den bisher beobachteten Kriterien. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Resonanzen sind in der folgenden Aufstellung zusammengefaßt:

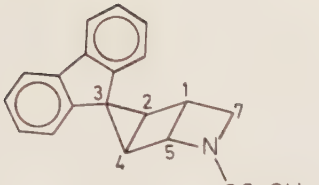
^{13}C-NMR-Daten von 419 ($CDCl_3$; 60°C):



δ = 34.0 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 158 Hz; C-1)
δ = 35.1 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 181 Hz; C-2)
δ = 36.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 184 Hz; C-4)
δ = 39.6 ppm (s; C-3)
δ = 52.0 ppm (tm, $^1J(C,H)$ = 149 Hz; C-7)
δ = 52.0 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 147 Hz; OCH_3)
δ = 63.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 167 Hz; C-5)
δ = 125.9, 126.4, 126.9, 128.1, 128.2, 128,4, 130.7 ppm (d; Aromaten-CH)
δ = 137.0, 143.3 (s; Aromaten-C, ipso-C)
δ = 156.6 ppm (s; C=O)

5.2.5 Thermolyse von 384 und 385

Die Florenyliden-Gruppe, wie sie in den isomeren Pyrazolinen 384 und 385 angetroffen wird, vermag ein intermediäres Radikal vom Typ 420 oder 421 weitaus besser zu stabilisieren als die geminalen Phenylgruppen in 382 bzw. 383, da durch die planare Anordnung des aromatischen Systems im Fluorengerüst eine optimale Delokalisierung des Elektrons gewährleistet ist. Man darf daher a priori, dem BELL-EVANS-POLANYI-Prinzip [652] entsprechend, für die thermische Stickstoff-Eliminierung aus 384 und 385 eine weitere Senkung der Aktivierungsenergie erwarten. Die Annahme wird durch das Experiment bestätigt: Bereits bei 80°C (in absol. Toluol) geht das Pyrazolin 384 oder 385 innerhalb von 2 h unter N_2-Abspaltung in das 6-Azatricycloheptan 427 über. Alternativ läßt sich 427 direkt aus 49 und 9-Diazofluoren bei der genannten Temperatur (in Toluol und unter Lichtausschluß) darstellen.



427

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts sind sämtliche Signale, wohl als Folge der Anisotropie des Fluorenyliden-Substituenten, deutlich separiert, womit sich günstige Voraussetzungen für aussagekräftige Entkopplungsexperimente eröffnen (Abb. 63c). Es interessiert, wie bereits mehrfach in den vorangegangenen Kapiteln angesprochen, insbesondere die Frage nach den Kopplungsverhältnissen der Protonen im zentralen Cyclobutanfragment.

Die Resonanzen der Wasserstoffe 1-H, 2-H, 4-H und 5-H erfahren auf Grund des Ringstrom-Effektes des aromatischen Systems eine verglichen mit 392 deutliche Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta \simeq 0.9$ ppm (2-H, 4-H) bzw. $\Delta\delta \simeq 0.7$ ppm (1-H, 5-H). Selektives Einstrahlen in den Frequenzbereich von 5-H (δ = 5.00 ppm) vereinfacht das scharfe Triplett von 2-H (δ = 2.72 ppm) zu einem Dublett, gleichzeitig wird im Signal von 1-H (δ = 3.34 ppm) eine kleine vicinale cis-^{3}J-Kopplung aufgehoben ('dq' → 'dt'). Ebenso fällt die ^{4}J(5-H,7-endo-H)-cross-ring-Kopplung (= (-)1.2 Hz), wie sie im Signal von 7-endo-H beobachtet wird, weg ('ddd' → 'dd'). Dagegen bleibt das breite Singulett unter den Entkopplungsbedingungen unverändert, was auf allenfalls sehr kleine vicinale trans-^{3}J-Wechselwirkungen hinweist. Das Entkopplungsexperiment ist aus zweierlei Gründen wichtig. Zum einen beweist es die ^{4}J-(2-H,5-H)-Kopplung (= (-)3.5 Hz). Die in der 'dq'-Struktur der 1-H - Resonanz erscheinende kleine Kopplung von 2.5 Hz dürfte daher mit großer Sicherheit ebenfalls aus einer ^{4}J-

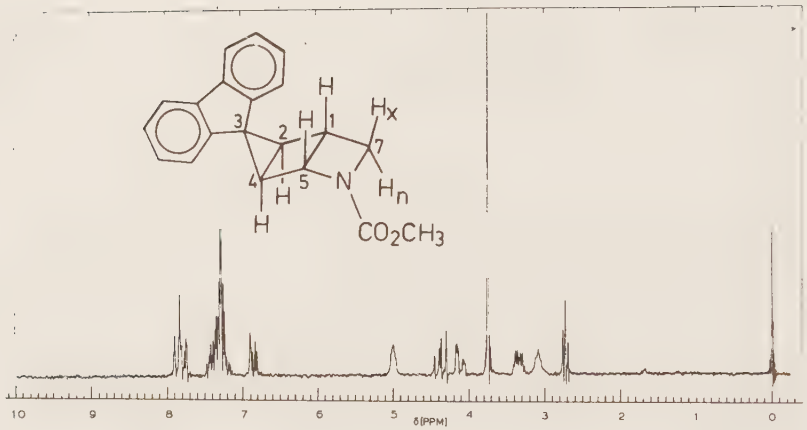


Abb. 63a : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 427 ($CDCl_3$; 50°C)

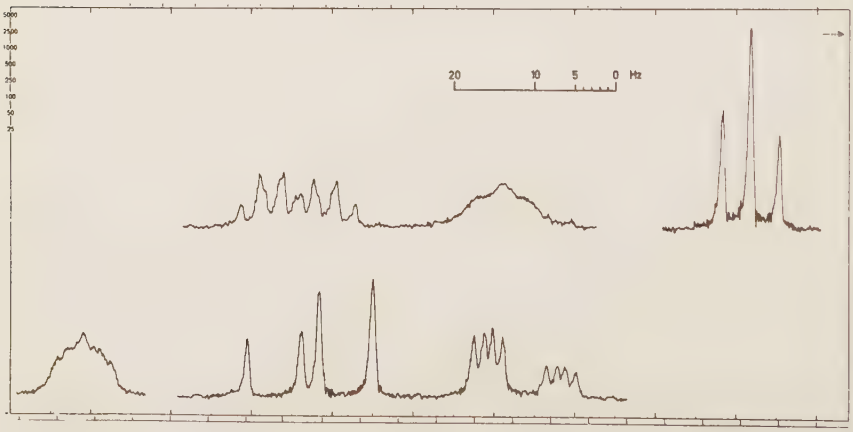
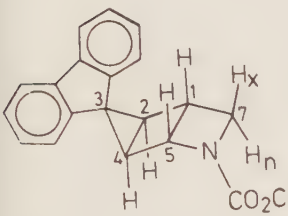


Abb. 63b : Teilspektren des 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrums von 427 ($CDCl_3$; 50°C)

^{1}H-NMR-Daten von 427 ($CDCl_3$; 50°C):



δ = 2.72 ppm (t, J = 3.5 Hz; 1H, 2-H)
δ = 3.08 ppm (bt, J = 2.5 Hz; 1H, 4-H)
δ = 3.34 ppm (dq, J = 6.7 Hz, J = 2.5 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.74 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 4.11 ppm (ddd, J = 8.5 Hz, J = 2.3 Hz, J = (-)1.2 Hz; 1H, 7-endo-H)
δ = 4.26 ppm (dd, J = 8.5 Hz, J = 6.7 Hz; 1H, 7-exo-H)
δ = 5.00 ppm (bs; 1H, 5-H)
δ = 6.8 - 7.9 ppm (m; 8H, Aromaten-H)

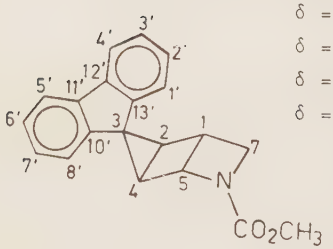
Wechselwirkung resultieren. Obgleich dieser Befund infolge der "Nähe" der entsprechenden Resonanzen durch Entkopplungsexperimente nicht belegt werden kann, läßt er sich aus der Tatsache ableiten, daß die Aufspaltung von 2.5 Hz im Signal von 1-H als auch von 4-H vorliegt. Wie in den bisher beschriebenen Tricyclen gilt auch hier: $|^4J(1\text{-H},4\text{-H})| < |^4J(2\text{-H},5\text{-H})|$.

Zum anderen bestätigt das Doppelresonanzexperiment die anti-Konfiguration des Tricycluses 427. Im syn-Isomeren wären, wie auch eine detaillierte Studie am endo-Bicyclo(2.1.0)pentan-2-ol zeigt [653], auf Grund der Diederwinkel große vicinale cis-$^3J(1\text{-H},2\text{-H})$- bzw. $^3J(4\text{-H},5\text{-H})$-Kopplungen (∿ 4 - 5 Hz) zu erwarten. Solche lassen sich jedoch in 427 nicht nachweisen.

Für die bisher betrachteten 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptane sollten in Hinblick auf konformative und elektronische Gegebenheiten nur geringfügige Unterschiede zu erwarten sein. Es ist daher erlaubt, in diesen Verbindungen zu 427 analoge Kopplungsverhältnisse zu postulieren. Hinweise hierauf wurden bereits verschiedentlich in den ^{1}H-NMR-Spektren der genannten Substanzen gefunden.

Die Zuordnung der ^{13}C-NMR-Signale der Tricycloheptangerüst-Kohlenstoffatome bereitet keine Schwierigkeiten und lehnt sich an den Ergebnissen von 392 und 419 an. Die in der folgenden Aufstellung vorgeschlagene Interpretation der Aromaten-^{13}C-Resonanzen orientiert sich an Literaturdaten substituierter Spiro(cyclopropan-1',9-fluorene) [654].

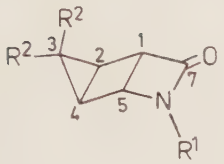
^{13}C-NMR-Daten von 427 ($CDCl_3$; 60°C):



δ = 34.5 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 157 Hz; C-1)
δ = 37.2 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 184 Hz; C-2)
δ = 37.5 ppm (s; C-3)
δ = 38.3 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 186 Hz; C-4)
δ = 51.9 ppm (t, $^1J(C,H)$ = 148 Hz; C-7)
δ = 52.1 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 147 Hz; OCH_3)
δ = 64.4 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 169 Hz; C-5)
δ = 118.5 ppm (d;C-8'), 119.5 ppm (d; C-5' [a]), 120.2 ppm (d; C-4' [a]), 124.1 ppm (d; C-1'), 126.4 ppm (d; C-6' [b]), 126.4 ppm (d; C-3' [b]), 126.5 ppm (d; C-2' [b]), 127.0 ppm C-7'), 138.7 ppm (s; C-11' [c]), 142.1 ppm (s; C-12' [c]), 144.1 ppm (s; C-13'), 145.3 (s; C-10')
δ = 156.7 ppm (s; C=O)

a)b)c) Zuordnung unsicher

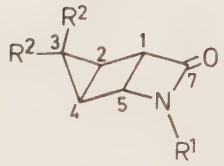
5.2.6 Thermolyse von 387, 388, 389 und 390/391



428 : R^1 = i-Pr; R^2 = Phenyl
429 : R^1 = i-Pr; R^2 = Fluorenyliden
430 : R^1 = H; R^2 = Phenyl

Die bei den tricyclischen Azetidinen 382 - 385 beobachtete substituentenabhängige Reaktivitätsabstufung hinsichtlich der thermischen Stickstoffeliminierung setzt sich in der Reihe der Lactame 387 - 391 konsequent fort. Die Diphenyl- V31
derivate 387 und 390/391 benötigen deutlich drastischere V32
Reaktionsbedingungen als die 3-Fluorenyliden-substituierten V33
Pyrazoline 388 und 389. Als Produkt wird ausschließlich das V35
jeweilige 6-Azatricycloheptanon isoliert.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 428, 429 und 430 sind, abgesehen von den Signalen der Substituenten, einander sehr ähnlich. Die vier Protonen im zentralen Cyclobutanring verursachen wie in 393 - 395 drei Signalgruppen: 2-H und 4-H erscheinen mit annähernd gleicher chemischer Verschiebung im höheren Feld als die Lactam-Wasserstoffe 1-H und 5-H. Selektives Einstrahlen in die Signalgruppe von 2-H/4-H läßt in den Resonanzen von 1-H bzw. 5-H die vicinale cis ^{3}J-Kopplung erkennen, die mit ca. 1.8 Hz vergleichbar mit den entsprechenden Kopplungen in 393 - 395 ist. Die zusätzliche Aufspaltung in den Lactam-Resonanzen dürfte in Anlehnung an bisherige Erfahrungen mit den strukturell ähnlichen Azetidinderivaten 419 und 427 als ^{4}J-Kopplungen aufgefasst werden. Die ^{1}H-NMR-Daten von 428 - 430 sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Abb. 62 zeigt exemplarisch das 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 428.



	428 R^1 = i-Pr R^2 = Phenyl	429 R^1 = i-Pr R^2 = Fluorenyliden	430 R^1 = H R^2 = Phenyl
1-H	3.05 (dd, J = (-)2.5 Hz, J = 1.8 Hz)	3.95 (dd, J = (-)2.5 Hz, J = 1.5 Hz)	3.15 (ddd, J = (-)2.4 Hz, J = (-)2.0 Hz, J = 1.8 Hz)
2-H/4-H	2.86 (m)	3.04 (m)	2.81 (m)
5-H	3.46 (dd, J = (-)4.0 Hz, J = 1.8 Hz)	4.42 (dd, J = (-)2.8 Hz, J = 1.5 Hz)	3.41 (dd, J = (-)3.0 Hz, J = 1.8 Hz)
Andere H	1.25 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2CH$) 1.34 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2CH$) 3.97 (sept, J = 6.6 Hz, $(CH_3)_2C\underline{H}$)	1.35 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2CH$) 4.03 (sept, J = 6.6 Hz, $(CH_3)_2C\underline{H}$)	6.40 (bs, N-H)
	6.8 - 7.6 (Aromaten-H)	6.7 - 7.9 (Aromaten-H)	6.8 - 7.35 (Aromaten-H)

Tabelle 34 : ^{1}H-NMR-Daten von 428 - 430, chem. Verschiebung δ in ppm

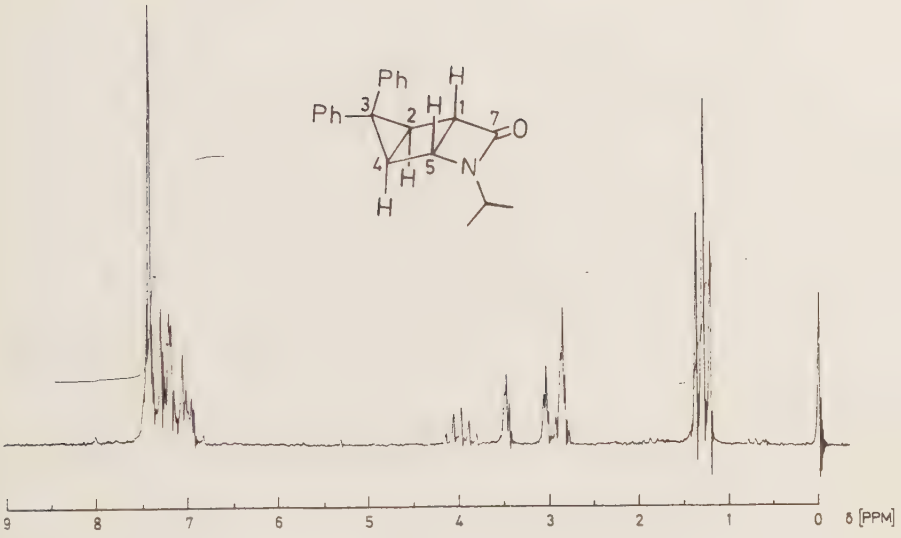


Abb. 64 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 428 ($CDCl_3$)

Die ^{13}C-Resonanzen können mit Hilfe von selektiven Entkopplungen identifiziert werden. Abb. 65b zeigt ein solches Experiment. Strahlt man in das den Protonen 2-H und 4-H gemeinsame Multiplett bei δ = 2.86 ppm ein, so werden im ^{13}C-NMR-Spektrum die J(C,H)-Aufspaltungen in den Resonanzen bei δ = 34.2 ppm und δ = 40.1 ppm vollständig aufgehoben. In Übereinstimmung mit den großen ^{1}J(C,H)-Werten sind diese Signale den Kohlenstoffatomen C-2 und C-4 zuzuordnen. Die Unterscheidung der Lactam-Kohlenstoffatome C-1 und C-5 gelingt durch Einstrahlen in die ^{1}H-Resonanz von 1-H (δ = 3.05 ppm). Unter diesen Bedingungen wird das ^{13}C-Signal bei δ = 53.1 ppm entkoppelt. Auch dieses Ergebnis ist typisch für 3,4-symmetrisch disubstituierte Vierringlactame, wonach das α-Carbonyl-Proton im höheren Feld des ^{1}H-NMR-Spektrums,

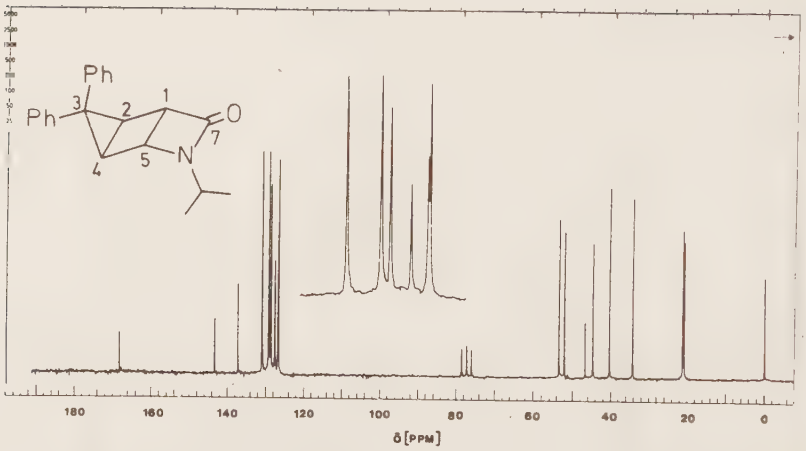


Abb. 65a : ^{1}H-breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 428 ($CDCl_3$; Teilspektrum in 5-facher Dehnung)

^{13}C-NMR-Daten von 428 ($CDCl_3$):

δ = 20.9 ppm (qm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 21.2 ppm (qm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz, $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 34.2 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 185 Hz; C-2)

δ = 40.1 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 182 Hz; C-4)

δ = 44.4 ppm (dsept, $^{1}J(C,H)$ = 139 Hz, $^{2}J(C,H)$ = 4 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 46.4 ppm (s; C-3)

δ = 51.8 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 171 Hz; C-5)

δ = 53.1 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 161 Hz; C-1)

δ = 126.1, 126.2, 127.1, 128.2, 128.6, 130.4 ppm (d; Aromaten-CH)

δ = 136.7, 142.8 ppm (s; Aromaten-C)

δ = 167.9 ppm (s; C=O)

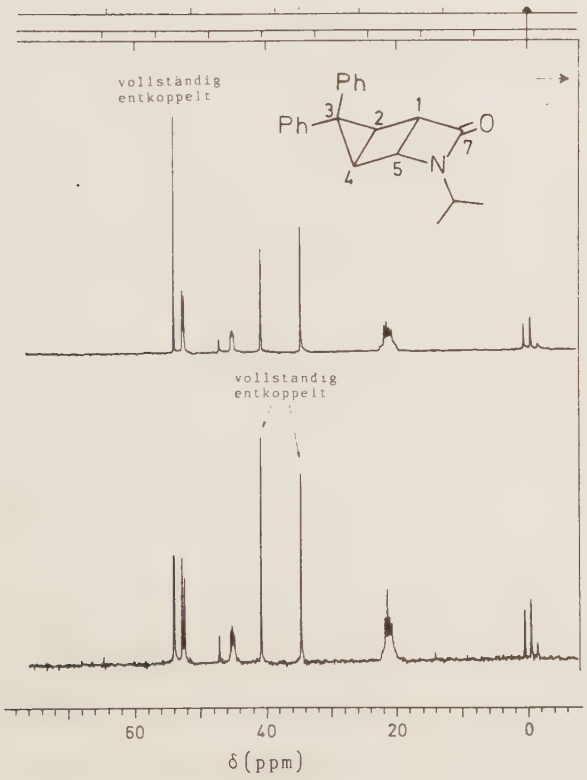


Abb. 65b : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Teilspektrum von 428 ($CDCl_3$) während des selektiven Einstrahlens bei δ(^{1}H) = 3.05 ppm (1-H; oben) und δ(^{1}H) = 2.86 ppm (2-H/4-H; unten)

das α-Carbonyl-Kohlenstoffatom im tieferen Feld des ^{13}C-NMR-Spektrums erscheint.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 429 weist analoge Charakteristika auf. Die Daten sind in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt.

^{13}C-NMR-Daten von 429 ($CDCl_3$):

δ = 20.9 ppm (qm, $^1J(C,H)$ = 129 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 21.1 ppm (qm, $^1J(C,H)$ = 129 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 36.3 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 188 Hz; C-2)

δ = 41.4 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 184 Hz; C-4)

δ = 43.8 ppm (s; C-3)

δ = 44.7 ppm (dsept, $^1J(C,H)$ = 141 Hz, $^2J(C,H)$ = 4 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 52.4 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 171 Hz; C-5)

δ = 53.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 161 Hz; C-1)

δ = 118.7 ppm (d; C-8'), 119.5 ppm (d; C-5'[a]), 120.3 ppm (d; C-4'[a]), 124.4 ppm (d; C-1'), 126.4 ppm (d; C-6'[b]) 126.7 ppm (d; C-3'[b]), 126.8 ppm (d; C-2'[b]), 127.1 ppm (d; C-7')

δ = 138.1 ppm (s; C-11'[c]), 142.0 ppm (s; C-12'[c]), 143.6 ppm (s; C-13'), 144.2 ppm (s; C-10')

δ = 167.7 ppm (C=O)

a)b)c) Zuordnung unsicher

5.2.7 Zum Mechanismus der photochemischen Stickstoffeliminierung aus Pyrazolinen

Die photochemische Stickstoffeliminierung aus Azo-Verbindungen gelingt in den meisten Fällen durch direkte oder Triplett-sensibilisierte Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande [266,618]. Diese entspricht einem $n_{(-)}$-π^* - Übergang, der in den cis-substituierten Derivaten, wie z.B. 1-Pyrazolinen, zwar paritätserlaubt, jedoch mit einem kleinen Übergangsmoment infolge geringer Überlappung der Ausgangs- und Zielorbitale versehen ist [655]. Die Lage der $n_{(-)}$-π^* - Bande ist vom Typ der Reste beiderseits der Azogruppe abhängig [656]. Ihre Extinktionskoeffizienten werden im Bereich $100 \leq \varepsilon_{max} \leq 760$ erwartet, in den trans-Azoverbindungen fallen diese Werte im allgemeinen um den Faktor 10 niedriger aus [618]. Das Absorptionsmaximum der im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden tricyclischen Pyrazoline 380 - 391 wird bei $\lambda_{max} \sim 330$ nm beobachtet und unterscheidet sich somit nur unwesentlich von dem literaturbekannter Monocyclen wie z.B. 431 [657].

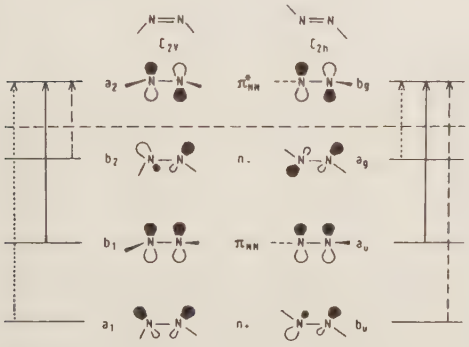
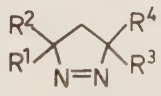


Abb. 66 : Elektronenübergänge in cis- und trans-Azoverbindungen (nach Lit.[618])

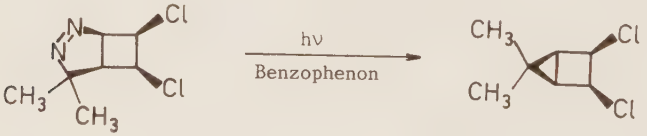


431

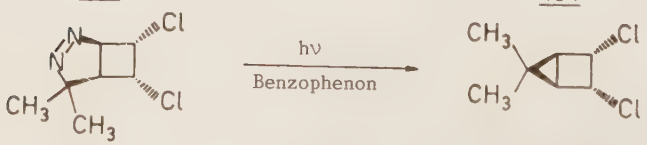
(R^1 - R^4 = CH_3)

λ_{max} = 327 nm [657]

Für den Mechanismus der photochemischen Stickstoffeliminierung aus Pyrazolinen wird ein Mechanismus über das Trimethylendiradikal geltend gemacht [266, 618,658]. Dies wirkt sich unter anderem darin aus, daß bei der direkten Bestrahlung des anellierten 1-Pyrazolins 399 bedeutend größere Anteile an Bicyclo(2.1.0)pentan (9) gefunden werden [624]. Der Anteil an 9 wird noch auf ca. 90% gesteigert, wenn die Bestrahlung in Gegenwart eines Triplettsensibilisators (Acetophenon) durchgeführt wird. Offensichtlich wird der Weg über das Carben 417 (vergl. Schema 14, Seite 167) zugunsten der Route über das Diradikal 415 zurückgedrängt. Ähnliche Erfahrungen wurden im Arbeitskreis M.FRANCK-NEUMANN gemacht [490,491,659, 660,661]. Die Benzophenon-sensibilisierte Photolyse von 432 und 433 in Aceton beispielsweise führt zu den Bicyclopentanen 434 bzw. 435. Es ist bemerkenswert, daß die Stereochemie im Reaktionsverlauf erhalten bleibt.



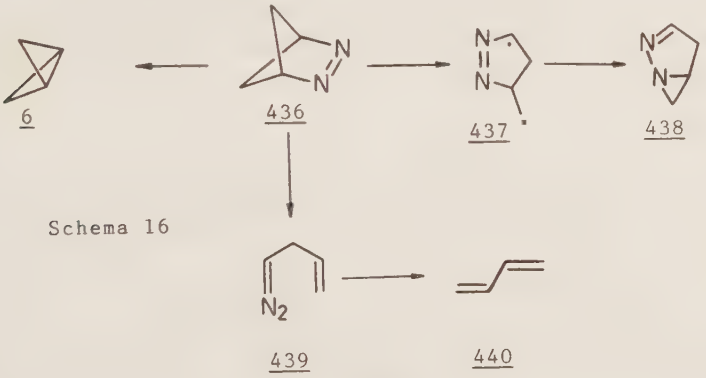
432 434 (108)



433 435 (109)

Die aus präperativer Sicht ermutigenden Ergebnisse dürfen jedoch nicht über das zum Teil sehr komplexe photochemische Reaktionsverhalten der 1-Pyrazoline hinwegtäuschen. Insbesondere Arbeiten neueren Datums zeigen, daß mitunter unge-

wöhnliche Reaktionswege beschritten werden. So entstehen zum Beispiel bei der triplettsensibilisierten Photolyse des überbrückten 1-Pyrazolins 436 neben dem Bicyclo(1.1.0)-butan 6 und dem Butadien 440 auch die heterocyclische Verbindung 438, deren Generierung sich aus dem intermediären Diradikal 437 erklären läßt [662]. In einem alternativen Mechanismus wird die Diazoverbindung 439 als Vorstufe von 438 diskutiert, wonach das terminale Stickstoffatom nitrenartig die allylische Doppelbindung im Sinne einer 1,1-Cycloaddition angreift [663].



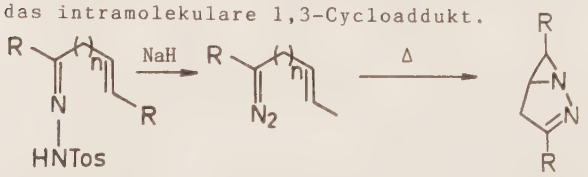
6 436 437 438

Schema 16

439 440

Entsprechende Beobachtungen wurden mit substituierten Allyldiazoverbindungen 441, die auf konventionellem Wege zugänglich sind, in den Arbeitskreisen T.MUKAI [664,665] und A.PADWA [666,667,668] gemacht. Die thermische Reaktion 441 → 442 verläuft jedoch nur dann glatt, wenn bestimmte strukturelle und elektronische Voraussetzungen erfüllt sind [668]. Für R^1 werden π-Donator- und σ-Akzeptor-Eigenschaften gefordert. Beim Erhitzen des nächst höheren Homologen (n = 2) wird ein komplexes Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung isoliert. Im Fall n = 3 (R^1 = R^2 = H) ist die Möglichkeit der "Zwei-

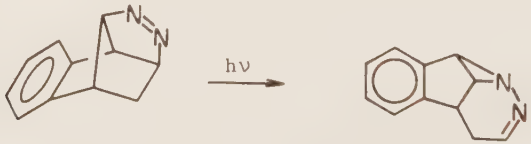
Ebenen-Annäherung" gegeben und es entsteht ausschließlich das intramolekulare 1,3-Cycloaddukt.



(110)

441 442

Auch die Umlagerung 443 → 444 kann auf der Basis der 1,3-Cycloreversion-1,1-Cycloadditions-Sequenz interpretiert werden, doch sind auch andere Reaktionsmechanismen nicht ausgeschlossen [669].



(111)

443 444

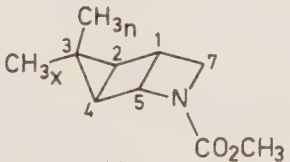
Wie bereits in Kapitel III.5.2.4 erwähnt, konnte vor kurzem in unserem Arbeitskreis gezeigt werden, daß bei der Bestrahlung von 422 (X = Y = NCO_2CH_3; R = CH_3, Phenyl) das Acetylenderivat 426 entsteht [65]. Für den Mechanismus wird eine Reaktionssequenz über das Carben 425 , welches via Wasserstoffübertragung zu 426 umlagert, angenommen.

Die genannten Beispiele belegen die außerordentlich vielschichtige Photochemie ringgespannter 1-Pyrazoline. Bei der Bestrahlung der Tricyclen 380 - 391 muß daher mit ungewöhnlichen Produkten gerechnet werden.

Dem präperativen Ziel folgend, wurden die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Photolyseexperimente unter dem Aspekt

durchgeführt, möglichst optimale Ausbeuten an 6-Azatricyclo-($3.2.0.0^{2,4}$)heptan-Derivat zu erhalten. Dabei wurde die Isolierung und Charakterisierung eventueller Nebenprodukte nicht aus dem Auge gelassen. Die Literaturbefunde boten daher an, die Bestrahlung unter triplettsensibilisierten Bedingungen durchzuführen. Die verwendete Hg-Hochdrucklampe in Zusammenhang mit einem Pyrex-Filter, der nur für Wellenlängen $\lambda > \sim 300$ nm transparent ist, gewährleisten, daß nur der $n_{(-)}$-π^*-Übergang des Azochromophors angeregt wird. Um thermische Nebenreaktionen weitgehend zu vermeiden, wurden die Photolysen bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt.

5.2.8 Photolyse von 380 und 381



445

Lösungen sowohl von 380 als auch des Isomeren 381 in Aceton mit geringen Mengen Benzophenon spalten unter den o.g. Photolysebedingungen ($\lambda \geq \sim 300$ nm, 0^0C) bereitwillig Stickstoff ab. In beiden Fällen entsteht das 6-Azatricycloheptan 445 in hohen Ausbeuten. Kleine Anteile an polymerem Material sowie Benzophenon können chromatographisch von 445 abgetrennt werden. Die direkte Bestrahlung von 381 in Ether führen ebenfalls zum anti-Hausan 445, wenngleich längere Reaktionszeiten und höhere Anteile an Polymeren (ca. 35%) den

präperativen Nutzen schmälern. Dagegen liefert Acetonitril als Photolysemedium ein mit Aceton vergleichbares Ergebnis.

Unabhängig von den Bestrahlungsmodalitäten kann im jeweiligen ^{1}H-NMR-Rohspektrum kein definiertes Nebenprodukt nachgewiesen werden. Das in Acetylenverbindungen vom Typ 426 erwartete Dublett bei $\delta \simeq 3.0$ ppm ($-C\equiv CH$) [65] fehlt.

Die Struktur von 445 ergibt sich aus den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren. Analogien zu den entsprechenden Spektren der ähnlichen anti-Hausane 392, 419 und 427 sind offensichtlich und bei der Interpretation hilfreich. Der Nachweis der ^4J(2-H, 5-H)-cross-ring-Kopplung gelingt durch selektive Entkopplungsexperimente (Abb. 67). Die Resonanzen der geminalen Methylgruppen sind im ^{13}C-NMR-Spektrum deutlich separiert ($\Delta\delta = 9.2$ ppm). Das hochfeldverschobene Signal darf auf Grund des γ-Effektes, der zudem in Systemen wie 445 günstige Diederwinkel vorfindet [670], der endo-Methylgruppe zugeordnet

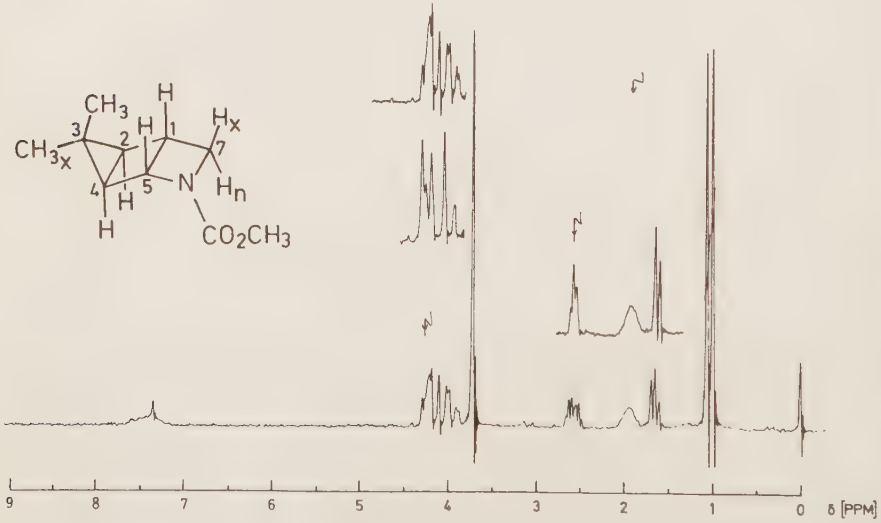
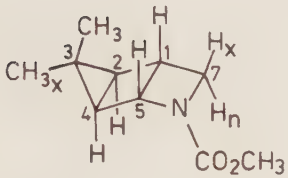


Abb. 67 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 445 ($CDCl_3$; 25°C)

^{1}H-NMR-Daten von 445 ($CDCl_3$, 25°C):

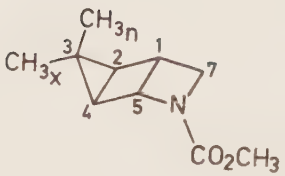


δ = 0.98 ppm (s; 3H, endo-CH_3)
δ = 1.04 ppm (s; 3H, exo-CH_3)
δ = 1.61 ppm (dd, J = 4.0 Hz, J = 3.5 Hz; 1H, 2-H)
δ = 1.93 ppm (bs; 1H, 4-H)
δ = 2.50 ppm (dq, J = 6.5 Hz, J = 2.5 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.70 ppm (s; 3H, OCH_3)
δ = 3.91 ppm (ddd, J = (-)8.7 Hz, J = 2.5 Hz, J = (-)1.0 Hz; 1H, 7-endo-H)
δ = 4.14 ppm (dd, J = (-)8.7 Hz, J = 6.5 Hz; 1H, 7-exo-H)
δ ≃ 4.2 ppm (m; 1H, 5-H)

werden. Das Signal des exo-Methyl-Kohlenstoffatoms weist Sextett-Feinstruktur auf, was auf die für ^{3}J(C,H)-Wechselwirkungen günstigen Diederwinkel in bezug auf 2-H und 4-H zurückzuführen ist. Diese sind der endo-Methylgruppe nicht gegeben, folgerichtig zeigt ihr ^{13}C-Signal lediglich Quartett-Feinaufspaltung (^{3}J(C,H)-Kopplung mit den Protonen der geminalen exo-Methylgruppe).

^{13}C-NMR-Daten von 445 ($CDCl_3$; 55°C):

δ = 14.5 ppm (qq, ^{1}J(C,H) = 127 Hz, ^{3}J(C,H) = 4 Hz; 3-endo-CH_3)
δ = 20.8 ppm (s; C-3)
δ = 23.7 ppm (qsext, ^{1}J(C,H) = 127 Hz, ^{3}J(C,H) = 4 Hz; 3-exo-CH_3)



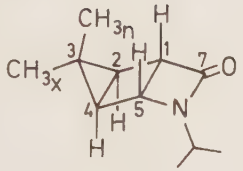
δ = 31.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 180 Hz; C-2)
δ = 32.3 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 151 Hz; C-1)
δ = 32.9 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 180 Hz; C-4)
δ = 51.8 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 146 Hz; OCH_3)
δ = 52.4 ppm (tm, $^1J(C,H)$ = 148 Hz; C-7)
δ = 62.9 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 165 Hz; C-5)
δ = 156.8 ppm (s; C=O)

5.2.9 Photolyse von 382, 383, 384 und 385

Die 3,3-Diphenyl- und 3-Fluorenyliden-Derivate von 392 weisen ein photochemisch ähnliches Verhalten auf wie 380 bzw. 381. Als Produkte der in Aceton oder Acetonitril und in Gegenwart von Benzophenon durchgeführten Bestrahlungen werden ausnahmslos die tricyclischen Carbamate 419 bzw. 427, die auch thermolytisch aus den 1-Pyrazolinen dargestellt werden konnten und in Kapitel III.5.2.4 und III.5.2.5 charakterisiert wurden, isoliert. Geringe Anteile an Nebenprodukten zeigten bei der chromatographischen Aufarbeitung geringe Wanderungstendenz auf dem Säulenmaterial und widersetzten sich einer Identifizierung. Sie resultieren wahrscheinlich aus intramolekularen Reaktionen radikalischer oder carbenoider Spezies oder aus deren Umsetzung mit Lösungsmittelmolekülen. Intermolekulare Reaktionen dieser hochreaktiven Zwischenstufen können zwar grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, sind aber auf Grund der Konzentrationsverhältnisse wenig wahrscheinlich. Das thermische Verhalten von β-Vinyl-diazoverbindungen ist unspezifisch [628] und dürfte ebenfalls Anlaß zu komplexen Folgeproduktgemischen aus Verbindungen des Typs 422 geben, wenn die Reaktionsbedingungen sowie die strukturellen und/oder elektronischen Faktoren nicht andere Reaktionswege eröffnen.

V38 V39 V40

5.2.10 Photolyse von 386



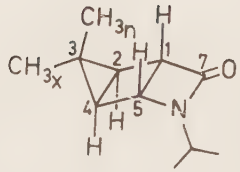
446

Beim Übergang von den 1-Pyrazolinen aus der Azetidinreihe zu den entsprechenden Lactam-Verbindungen werden keine grundlegenden Unterschiede hinsichtlich der photochemischen Stickstoffeliminierungsreaktion beobachtet. Bei der Bestrahlung von 386 unter triplettsensibilisierten Bedingungen entsteht der gespannte Heterocyclus 446 in hohen Ausbeuten. Anscheinend unterdrückt der Lactamring ebenso wie das Azetidingerüst weitgehend Reaktionswege, die zu alternativen Produkten führen. V41

Der Habitus des ^{1}H-NMR-Spektrums von 446 folgt im Wesentlichen den strukturellen Charakteristika, wie sie bereits bei den Verbindungen 393 - 395 bzw. 428 - 430 beschrieben worden sind. Die Signale der Cyclopropanwasserstoffe 2-H und 4-H lassen sich ebenfalls auf Grund ihrer sehr ähnlichen chemischen Verschiebung nicht nach erster Ordnung interpretieren. Die Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen der geminalen Methylgruppen an C-3 stützt sich auf dieselben Argumente, die im Falle von 445 aufgeführt wurden. Die Lactam-Kohlenstoffatome C-1 und C-5 lassen sich durch H-selektive Entkopplung identifizieren. In den folgenden Aufstellungen sind die NMR-spektroskopischen Daten zusammengefasst.

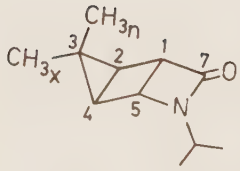
^{1}H- NMR-Daten von 446 (80 MHz; $CDCl_3$):

δ = 1.01 ppm (s; 3H, endo-CH_3)
δ = 1.15 ppm (s; 3H, exo-CH_3)



δ = 1.26 ppm (d, J = 6.8 Hz; H, $CH(C\underline{H}_3)_2$)
δ = 1.93 ppm (m; 2H, 2-H, 4-H)
δ = 3.16 ppm (dd, J = 1.8 Hz, J = 1.6 Hz; 1H, 1-H)
δ = 3.66 ppm (dd, J = 2.7 Hz, J = 1.6 Hz; 1H, 5-H)
δ = 3.95 ppm (sept, J = 6.8 Hz; 1H, $C\underline{H}(CH_3)_2$)

^{13}C-NMR-Daten von <u>446</u> (25,2 MHz; $CDCl_3$):



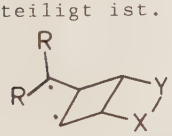
δ = 14.6 ppm (qq, $^1J(C,H)$ = 127 Hz, $^3J(C,H)$ = 4 Hz; endo-CH_3)
δ = 20.8 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 129 Hz, $CH(\underline{C}H_3)_2$)
δ = 21.1 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 129 Hz, $CH(\underline{C}H_3)_2$)
δ = 24.1 ppm (qsext, $^1J(C,H)$ = 127 Hz, $^3J(C,H)$ = 4 Hz; exo-CH_3)
δ = 28.4 ppm (s; C-3)
δ = 30.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 180 Hz; C-2)
δ = 36.5 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 178 Hz; C-4)
δ = 44.3 ppm (dsept, $^1J(C,H)$ = 138 Hz, $^2J(C,H)$ = 5 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)
δ = 51.3 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 170 Hz; C-5)
δ = 51.7 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 157 Hz; C-1)
δ = 169.0 ppm (s; C=O)

5.2.11 Photolyse von 387, 388, 389 und 390/391

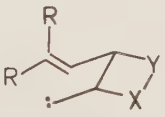
Die Diphenyl- und Fluorenyliden-substituierten 1-Pyrazoline 387, 390/391 bzw. 388 und 389 ergeben unabhängig von ihrer Regiochemie bei photochemischer Anregung in Gegnwart von Benzophenon in hohen Ausbeuten jeweils einheitliche Produkte. Diese sind identisch mit den auf thermischem Wege dargestellten Tricyclen 428, 429 bzw. 430, die bereits in Kapitel 5.2.6 vorgestellt wurden. V42 V43 V44

5.2.12 Mechanistische Betrachtungen

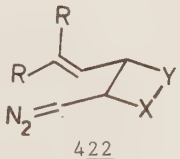
Der eindeutige Reaktionsverlauf der photochemischen Stickstoffeliminierung aus den Triazatricyclononen-Derivaten legt einen Mechanismus nahe, an dem das Diradikal 420 beteiligt ist.



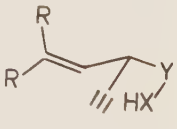
420



425



422



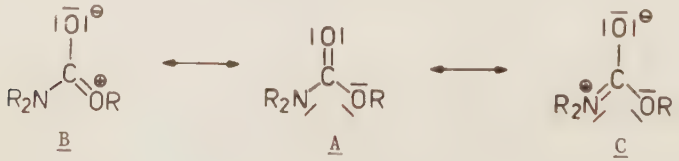
447

a : X = N-CO_2CH_3; Y = CH_2
b : X = CH_2; Y = N-CO_2CH_3
c : X = N-R'; Y = C=O (R' = H, i-Pr
d : X = C=O Y = N-R'

Das intermediäre Auftreten eines Carbens 425, als Folgeprodukt aus 420 und/oder aus der Diazoverbindung 422 denkbar, ist auf Grund der experimentellen Ergebnisse nicht ausgeschlossen, doch liegen konkrete Hinweise auf 425 nicht vor.

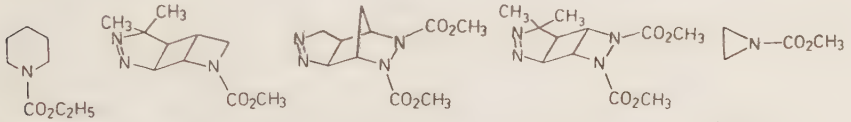
So kann insbesondere ein Acetylenderivat 447 nicht nachgewiesen werden. Dies mag zunächst überraschen, wurde doch ein solches (426) nach Bestrahlung entsprechender Tetraazatricyclononen-Vorstufen isoliert [65]. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist in den besonderen Eigenschaften des Diazetidinfragmentes zu suchen. Cyclische Hydrazine mit Akzeptorsubstituenten sind bestrebt, eine biplanare Konformation einzunehmen, in der die N-N - Bindung derart verdrillt ist, daß die weitgehend p-hybridisierten einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome annähernd orthogonal zueinander angeordnet sind [671]. In Vierringen ist aus geometrischen Gründen dies nur dann zu realisieren, wenn die Konjugationsfähigkeit mit den Substituenten reduziert wird, die Stickstoffatome mithin eine starke Pyramidalisierung erfahren [672]. Damit wird gleichzeitig die Basizität des freien Elektronenpaars erhöht, wovon die prototrope Wasserstoffwanderung im Carben 426 profitieren sollte. Die Carbamatgruppe in Azetidinsystemen unterliegt einer derartigen geometrischen Restriktion nicht. Das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs weist hier mehr p-Charakter auf und ist somit weniger basisch als in Azetidinderivaten, womit sich für die Protonenübertragung ungünstigere Voraussetzungen ergeben.

Um diesen Sachververhalt mit experimentellen Ergebnissen weiter zu belegen, soll die ^{13}C-Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms in den Carbamaten als Maß für die Basizität des Stickstoffatomes gewählt werden. Je stärker sich das einsame Elektronenpaar an der Mesomerie mit dem Methoxycarbonylrest



B A C

beteiligt, um so mehr sollte die Resonanzstruktur C an Bedeutung gewinnen. Die zunehmende Abschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms bewirkt eine entsprechende Hochfeldverschiebung des $^{13}C{=}O$ - Signals. Experimentell ergibt sich folgende Sequenz:

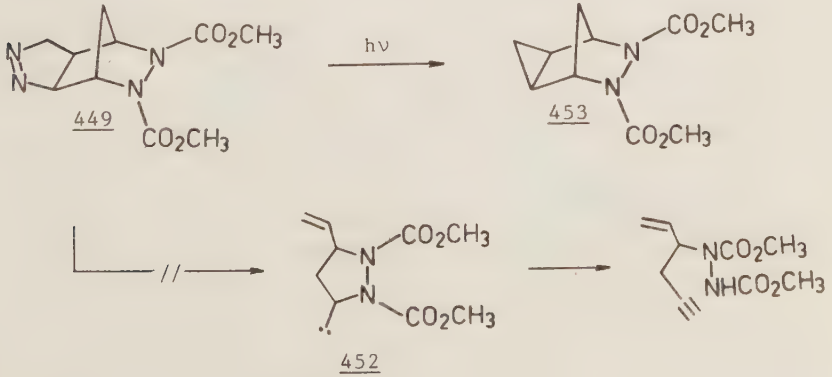


448 · 380 449 450 451

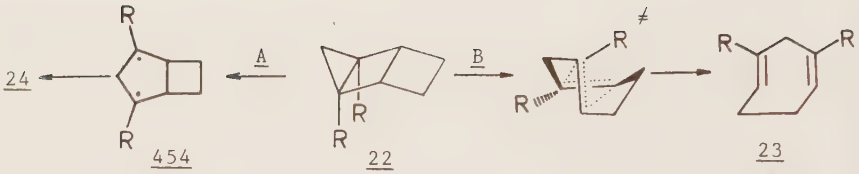
155.4 683) 155.8 *) 158.6 65) 159.0/159.2 65) 164.3 *)

$\delta(^{13}C{=}O)$ in ppm *) diese Arbeit

Wie erwartet, zeigt das Carbamatstickstoffatom in 450 deutlich höhere Basizität als etwa das Azetidinstickstoffatom in 380 bzw. 381. Falls ein Carben 425 überhaupt entsteht, dann reagiert es offenbar ausschließlich unter Dreiringbildung. Interessant ist, daß selbst bei der Bestrahlung des Tricyclus 449 keine Hinweise auf die Generierung eines Carbens 452 erhalten werden [65,632,633]. Anscheinend ist die Basizität des Fünfringbiscarbamats bereits soweit vermindert, daß eine Protonenwanderung in 452 zugunsten des Cyclopropanierungsprodukts 453 unterbunden wird.



Schema 17

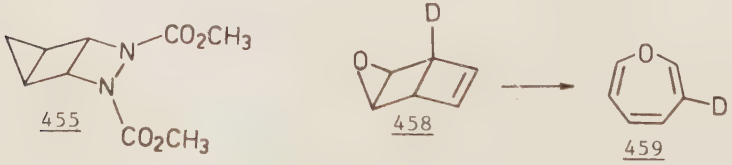


Schema 18

Das Primärprodukt 454 reagiert unter Bruch der C-1/C-5 - Bindung zum cis,cis-1,4-Cycloheptadien 24 [678], während 23, wahrscheinlich nach doppelter COPE-Umlagerung, zum selben Produkt führt [42].

Als treibende Kraft der Valenzisomerisierung kann der Verlust an Ringspannnung angesehen werden. Diese läßt sich an Hand von Inkrementen abschätzen [17], Werte von ca. 80 kcal/mol für 22 gelten daher als wahrscheinlich.

Für die Ringerweiterung 22 (R = H) → 24 ist eine Aktivierungsenergie von E_a = 33,2 kcal/mol erforderlich [42]. Interessant ist, daß die Isomerisierung von syn- zum anti-Tricyclo-$(3.2.0.0^{2,4})$heptan über eine um ca. 5 kcal/mol niedrigere Energieschwelle verläuft [42]. Die Aktivierungsenergie für die thermische Umlagerung des Diazadicarboxylats 455 ist nahezu identisch mit der der carbocyclischen Stammverbindung (E_a = 33,0 kcal/mol) [65], während sie durch Einführung einer Doppelbindung zwischen C-6 und C-7 in 22 um ΔE_a = 2,3 kcal/mol gesenkt wird [42]. Ein ähnlicher Wert wurde für die Isomerisierung von 458 zum Oxepin 459 bestimmt [680].



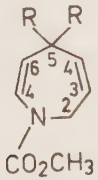
Vergleichsmaterial aus der Reihe der β-Lactame ist nicht literaturbekannt, doch lassen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse den Schluß zu, daß das Lactamstickstoffatom in 425c durch mesomere Wechselwirkungen mit der Carbonylfunktion hinreichend desaktiviert ist, um ausschließlich zu den anellierten Cyclopropanen zu reagieren. Die Isomeren 425b und 425d dürften eine 1,2-Protonenwanderung von vornherein ausschließen.

6. THERMOLYSE VON 6-AZATRICYCLO(3.2.0.$0^{2,4}$)HEPTANEN

6.1 Einleitende Bemerkungen

Auf die wenigen literaturbekannten Beispiele für thermische Valenzisomerisierungen von Hetero(3.2.0.$0^{2,4}$)tricyclen wurde bereits in der Einleitung hingewiesen. Mechanistische Untersuchungen fehlen völlig, dagegen liegen recht ausführliche Untersuchungen an analogen carbocyclischen Systemen vor [41, 42,675,676,678,679]. Demnach erfolgt die Ringerweiterung zum 1,4-Cycloheptadien prinzipiell auf zwei Wegen. Route A über das Diradikal 454 wird dann bevorzugt eingeschlagen, wenn die Substituenten R einen stabilisierenden Einfluß auf die radikalischen Zentren ausüben. Ansonsten dominiert zunehmend der energetisch günstigere Pfad B , der im Sinne einer konzertierten ($\sigma_s^2 + \sigma_a^2$)- Reaktion verläuft [42].

6.2.1 Thermolyse der 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-6-carbonsäuremethylester 392, 419 und 445



460 : R = H
461 : R = CH_3
462 : R = Phenyl

Trotz ihrer beträchtlichen Ringspannung weisen die Tricyclen eine beachtliche thermische Stabilität auf und demonstrieren damit eindrucksvoll das in der Einleitung aufgezeigt Prinzip, nach dem hohe Ringspannung nicht unbedingt mit hoher Reaktivität des Systems einhergeht. Sowohl 392 als auch 445 isomerisieren erst nach mehrstündigem Erhitzen in refluxierendem Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) zu einem Produkt, das auf Grund der NMR-spektroskopischen Charakteristiken als 2,5-Dihydroazepin-Derivat identitifiziert werden kann. Die Umsetzung von 392 ist nach ca. 20 h beendet, der Dimethyl-substituierte Heterotricyclus scheint dagegen etwas thermolabiler zu sein. Das 3,3-Diphenyl-Derivat ergibt unter den genannten Bedingungen keinerlei Hinweise auf ein Ringerweiterungsprodukt. Die Ausbeuten bewegen sich in einem bescheidenen Rahmen. Die Ursache hierfür mag inder Tatsache liegen, daß 2,5-Dihydroazepin-System zu Polymerisation neigt. Selbst nach mehrtägigem Stehenlassen von 460 unter "Normalbedingungen" können im ^{13}C-NMR-Spektrum Polymerisationsprodukte nachgewiesen werden.

Die relativ hohe Flüchtigkeit der Hausane 392 und 445 erweist sich vorteilhaft für Gasphasenthermolysen (400 - 440°C/

0.0001 Torr). Kurze Kontaktzeiten mit Glaswolle im Thermolyseofen gewährleisten einen einheitlicheren Reaktionsverlauf und damit höhere Ausbeuten an Dihydroazepin. Dieses Verfahren kann ebenfalls zur Darstellung von 461 sinnvoll angewendet werden, wenn man vom Pyrazolin 381 ausgeht. V46 V49 V50

Die Valenzisomerisierung von 419 erfordert offensichtlich drastischere Bedingungen. Dieser Befund ist nicht ganz unerwartet [681,682]. Die geminalen Phenylgruppen in Position 3 sind aus sterischen Gründen nicht in der Lage, eine Konformation einzunehmen, die eine Überlappung der Aromaten-π-MOs und den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanringes (Abb. 66) und somit mesomere Wechselwirkungen gestattet. Ihr negativer induktiver Effekt jedoch vermindert die Elektronendichte in ψ_3 und damit den antibindenden Beitrag dieses Orbitals zur C-2 - C-4 - Bindung. Dies führt zu einer Stabilisierung des Cyclopropangerüstes. Auf der gleichen Basis läßt sich die relativ leichte Isomerisierung des Dimethylderivats erklären.

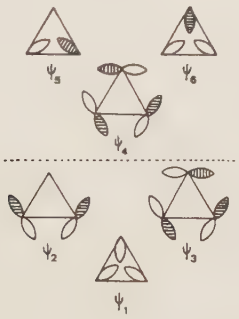


Abb. 66 : Qualitatives Walsh-Modell für Cyclopropan

Die Thermolyse von 419 "in Substanz" läßt von vornherein infolge der hohen Reaktionstemperaturen, der langen Reaktionszeit und des Fehlens eines Lösungsmittelkäfigs nicht unbeträchtliche Anteile an polymeren Material erwarten. Dennoch werden nach 2-stündigem Erhitzen einer Probe von 419 auf 180 °C (Badtemperatur) ca. 60% 5,5-Diphenyl-2,5-dihydro-1H-azepin 462 isoliert. Das Produkt wird durch "Filtration" über Kieselgel/Chloroform gereinigt, das polymere Begleitmaterial bleibt unter diesen Bedingungen auf der Säule "liegen". 462 wird als blaßgelbes, zähes Öl erhalten. Es kann in den gängigen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden. Vielmehr neigt es, ebenso wie 460 und 461, zur Polymerisation. V51

6.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der 2,5-Dihydro-1H-azepine 460, 461 und 462

Die NMR-Spektren der Verbindungen 460 - 462 weisen sehr ausgeprägte Analogien auf. Sie sollen daher stellvertretend am Beispiel des 5,5-Diphenylderivats 462 eingehender behandelt werden. Die Daten sind zusammen mit denen von 460 und 461 in Tabelle 35 und 36 aufgeführt.

Die im Zusammenhang mit den polycyclischen N-Methoxycarbonylazetidinen bereits mehrfach erwähnte Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird auch in der Reihe 2,5-Dihydro-1H-azepincarbamaten beobachtet. Sie tritt im Falle der hier behandelten Heterosiebenringe deutlicher in Erscheinung, da zum einen das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms infolge der Valenzwinkelaufweitung einen größeren p-Anteil erhält und damit weitaus günstigere Voraussetzungen für konjugative Wechselwirkungen mit der Methoxycarbonylgruppe bietet. Die

Rotameren dürften durch die Anwesenheit der enaminischen Doppelbindung zusätzlich stabilisiert sein, was zu einer weiteren Erhöhung der Rotationsbarriere führen wird [684,685]. Zum anderen geraten die α-N-ständigen Wasserstoffatome in die Nähe des Rotationskegels der Methoxycarbonylgruppe. Es ist aus den genannten Gründen nicht verwunderlich, daß im ^{1}H-NMR-Spektrum von 462 bereits bei 0°C die Signale sämtlicher Ringprotonen verdoppelt vorliegen, wobei erwartungsgemäß dieser Effekt in den Resonanzen der Methylenprotonen an C-2 und des olefinischen Protons an C-7 besonders deutlich ausfällt.

Im "Hochtemperatur"-^{1}H-NMR-Spektrum von 462 lassen sich die Methoxy-Protonen als scharfes Singulett bei δ = 3.72 ppm, die 10 Phenyl-Protonen als breites Singulett bei δ = 7.25 ppm leicht identifizieren. Das breite Tieffeld-Dublett (δ = 6.78 ppm liegt im Erwartungsbereich enaminischer Wasserstoffe am α-C-Atom [617]. Selektives Einstrahlen in diesen Resonanzbereich vereinfacht das 'dd' bei δ = 4.98 ppm zu einem breiten Singulett. Die große Aufspaltung von 10.7 Hz in beiden Signalen ist für cis-^{3}J(H,H)-Kopplungen in siebengliedrigen Cycloolefinen nicht untypisch [617]. Die Hochfeldresonanz sollte daher auf das Proton in Position 6 zurückzuführen sein. Die kleine Aufspaltung in diesem Signal erweist sich als ^{4}J(4-H,6-H)-Kopplung (= 1.7 Hz), die von der 'W'-ähnlichen Anordnung der Kopplungspartner begünstigt ist und durch selektives Einstrahlen bei δ = 6.27 ppm belegt werden kann. Unter den Doppelresonanzbedingungen wird nur die ^{4}J-Kopplung im Signal δ = 4.98 ppm aufgehoben. Die olefinischen Protonen 3-H und 4-H bilden ein AB-System (δ = 5.93 ppm, δ = 6.27 ppm). Der A-Teil zeigt eine weitere Triplettierung infolge der Wechselwirkungen mit den Methylen-Protonen an C-2. Diese schließlich erscheinen als Dublett bei δ = 4.11 ppm.

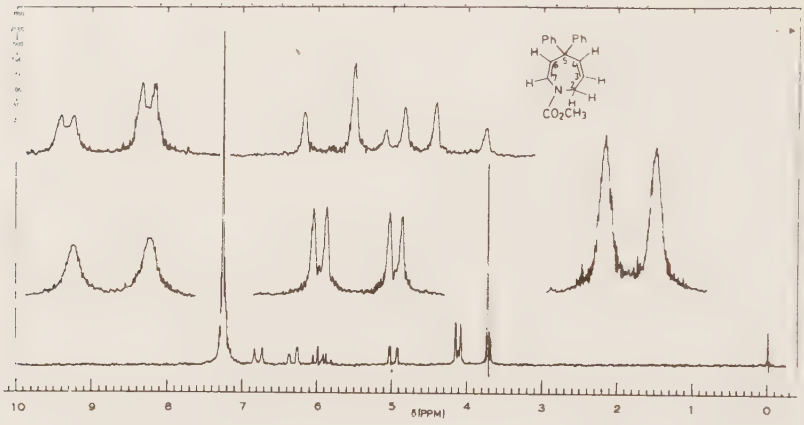
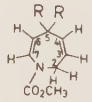


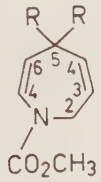
Abb. 69 : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 462 ($CDCl_3$; 60°C).
– Teilspektren in 10-facher Dehnung.



	460 R = H	461 R = CH_3	462 R = Phenyl
2-H	4.30 (bd, J = 5.9 Hz)	4.18 (d, J = 5.1 Hz)	4.11 (d, J = 6.7 Hz)
3-H	5.93 (m)	5.81 (dt, J = 11.0 Hz J = 5.1 Hz)	5.93 (dt, J = 10.6 J = 6.7 Hz)
4-H	5.93 (m)	5.56 (dd, J = 11.0 Hz J = 1.6 Hz)	6.27 (dd, J = 10.6 Hz J = 1.7 Hz)
5-H	2.97 (m)	–	–
6-H	4.77 (dt, J = 9.4 Hz J = 4.9 Hz)	4.60 (dd, J = 9.7 Hz J = 1.6 Hz)	4.98 (dd, J = 10.0 Hz J = 1.7 Hz)
7-H	6.63 (bd, J = 9.4 Hz)	6.48 (bd, J = 9.7 Hz)	6.78 (bd, J = 10.0 Hz)
Andere H		1.21 (s; CH_3)	7.25 (bs; Aromaten-H)
	3.78 (s; OCH_3)	3.79 (s; OCH_3)	3.72 (s; OCH_3)

Tabelle 35 : ^{1}H-NMR-Daten von 460 – 462 ($CDCl_3$)

Die Zuordnungen der ^{13}C-Resonanzen ergeben sich aus ^{1}H-Entkopplungsexperimenten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.



	460 R = H	461 R = CH_3	462 R = Phenyl
C-2	43.9 (139)	43.4 (141)	42.7 (140)
C-3	126.3 (160)	123.5 (161)	124.1 (161)
C-4	132.5 (158)	142.3 (156)	142.6 (160)
C-5	27.4 (127)	38.0 (-)	55.2 (-)
C-6	109.1 (158)	122.3 (155)	117.8 (160)
C-7	129.2 (179)	125.4 (179)	126.4 (180)
Andere C		32.0 (128; CH_3)	
	52.9 (148; OCH_3)	52.9 (146; OCH_3)	53.0 (147; OCH_3)
			126.1 p- 127.8 m- 128.0 o- 148.8 ipso- } Aromaten-C
	154.6 (- ; C=O)	154.2 (- ; C=O)	154.2 (- ; C=O)

Tabelle 36 : ^{13}C-NMR-Daten von 460 - 462 ($CDCl_3$); chem. Verschiebung δ in ppm; in Klammern: $^{1}J(C,H)$-Kopplungskonstante (in Hz)

6.2.3 Thermolyse von 392 in Gegenwart von Furan

Um Hinweise auf den Mechanismus der Ringerweiterung zu erhalten, wurde 392 unter Zusatz von Furan in einem zugeschmolzenen Glasbombenrohr 2 h bei 180 °C erhitzt. In der Thermolyselösung lassen sich neben 460, Furan und eine Reihe weiterer Reaktionsprodukte mittels GC/MS zwei Fraktionen nachweisen, deren Molmassen formal einem Cycloaddukt von Furan an 392 entsprechen. Beide Fraktionen weisen unter den gewählten gaschroamtographischen Trennparametern (vergl. experimenteller Teil) ähnliche Retentionszeiten (Fraktion I: 10.6 min; Fraktion II: 10.7 min) auf, ihr relatives Mengenverhältnis beträgt ca. 1:2. Der Gesamtanteil beider Fraktionen am Thermolysegemisch beläuft sich auf ca. 5%. Der Versuch ihrer Isolierung blieb erfolglos.

Die Massenspektren der Fraktionen I und II sind in Abb. 70a und 70b dargestellt. Bei beiden Verbindungen fällt auf, daß aus M^+ (m/e = 221) sehr leicht 68 Masseneinheiten abgespalten werden. In Fraktion I resultiert aus diesem Prozeß der Basispeak, und auch in Fration II beträgt die Intensität des Peaks m/e = 153 annähernd 100%. Bei dem abgespaltenen Fragment dürfte es sich um ein Furan-Molekül handeln (C_4H_4O). Die intensiven Peaks m/e = 152 (M^+-H), 138 (M^+-CH_3), 108, 94 (M^+-CO_2CH_3) und 78 ähneln dem Fragmentierungsmuster von 460. Die thermische Behandlung von 460 in Furan unter vergleichbaren Bedingungen läßt kein nachweisbares Cycloaddukt entstehen.

Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß 392, ähnlich wie das carbocyclische Analogon, zumindest teilweise über einen konzertierten Reaktionsverlauf im Sinne einer $\{\sigma_s^2 + \sigma_a^2\}$-Reaktion ringerweitert. Die massenspektrometrische Unter-

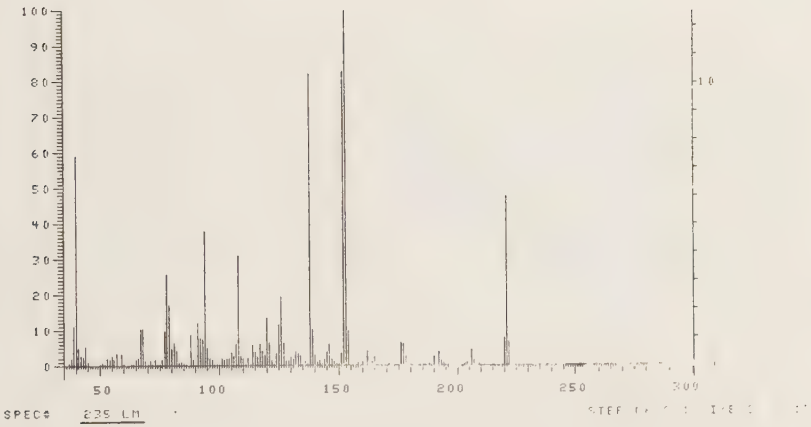


Abb. 70a : Massenspektrum (70 eV) von Fraktion I

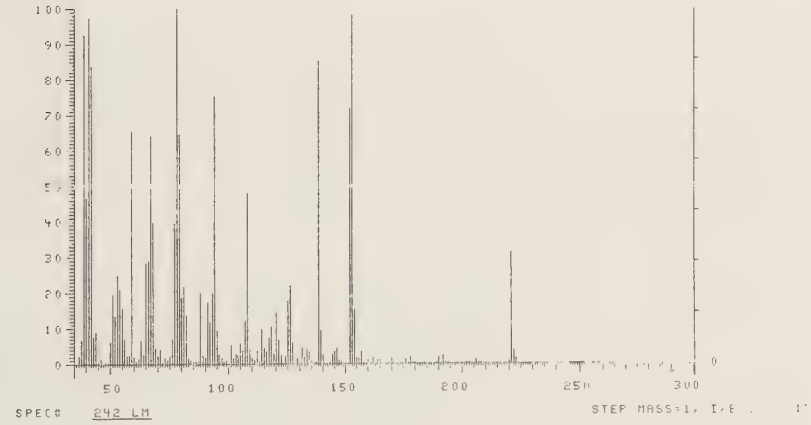
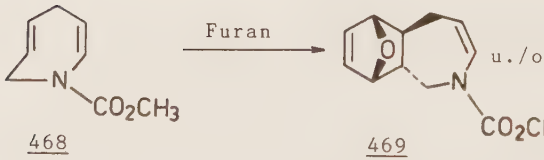


Abb. 70b : Massenspektrum (70 eV) von Fraktion II

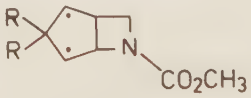
suchung der Fraktionen I und II läßt die Furanaddukte 466, 467 und/oder 469, 470 der intermediären cis,trans-Dihydroazepine vermuten. Andere Strukturen sind jedoch auf der Basis der Massenspektren grundsätzlich nicht ausgeschlossen.

465 466 467



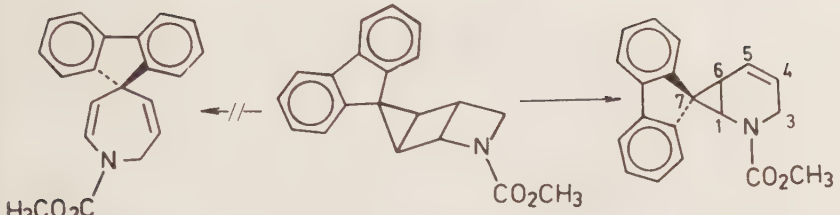
468 469 470

Als mechanistische Alternative bietet sich der Weg über das Diradikal 471 an. Die substituentenabhängige Reaktivitätsabstufung hinsichtlich der Ringerweiterung entspricht dem HOFFMANN-GÜNTHER-Prinzip [681,682] und deutet auf eine Beteiligung der zentralen Dreiringbindung im ersten Reaktionsschritt hin.



471

6.2.4 Thermolyse von 427



472 427 473

2-stündiges Erhitzen von 427 in refluxierendem p-Xylol (Sdp.: 138 °C) führt nicht zum erwarteten 2,5-Dihydro-1H-azepinderivat 472. Die spektroskopischen Daten des isolierten Produkts sprechen vielmehr für die 2-Azanorcarenstruktur 473. [V52]

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 473 zeigt eine ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit als dies bei den Dihydroazepinen 460 - 462 beobachtet wurde. Bei Raumtemperatur liegen offenbar zwei nahezu "eingefrorene" Konformere vor. Ihre Methoxyprotonen erscheinen als deutlich separierte Singuletts ($\Delta\delta$ = 0.44 ppm). Auf Grund der Intensitätsverhältnisse beträgt der Anteil des Hauptkonformeren (mit dem Methyl-Signal im höheren Feld) ca. 80%. Auch das Dublett von 1-H liegt doppelt vor, die Integrationen entsprechen den genannten Konformerenanteilen. Die übrigen Protonenresonanzen sind bei Raumtemperatur mehr oder weniger verbreitert. Es kann vermutet werden, daß die beobachteten dynamischen Effekte auf die gehinderte Rotation der Carbamatgruppe zurückzuführen sind.

Um ein aussagekräftiges ^{1}H-NMR-Spektrum zu erhalten, wurde die Probe von 473 in Pyridin-d_5 gelöst und das Spektrum bei 110 °C aufgenommen. Zwar sind die Methyl-Singuletts und die 1-H - Dubletts jetzt jeweils zu einem Singnal zusammengefallen, doch zeigt sich das Methoxy-Signal selbst bei

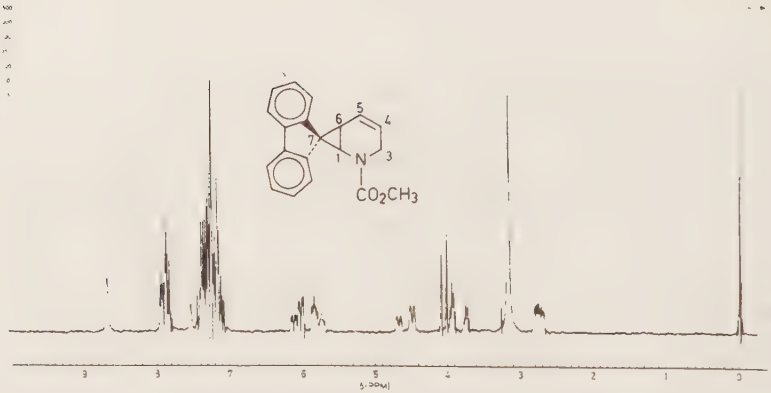


Abb. 71a : 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 473 (Pyridin-d_5; 110°C)

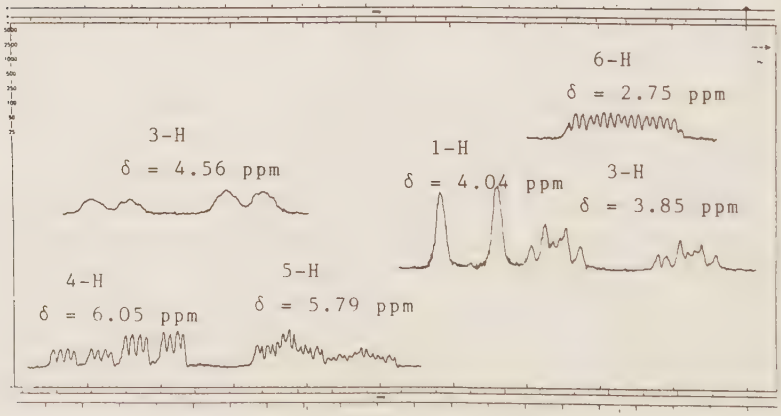
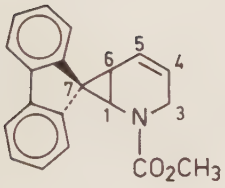


Abb. 71b : Signalgruppen im 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 473 in 10-facher Dehnung (Pyridin-d_5; 110°C)

^{1}H-NMR-Daten von 473 (Pyridin-d_5; 110°C):



δ = 2.75 ppm (dddt, J(6-H,1-H) = 7.5 Hz,
J(6-H,5-H) = 3.9 Hz,
J(6-H,3-H_a)= 1.9 Hz,
J(6-H,4-H) = 0.9 Hz;
J(6-H,3-H_b)= 0.9 Hz;
1H, 6-H)

δ = 3.85 ppm (ddt, J(3-H_a,3-H_b) = (-)18.4 Hz,
J(3-H_a,5-H) = 2.9 Hz,
J(3-H_a,6-H) = 1.9 Hz.
J(3-H_a,4-H) = 1.9 Hz;
1H, 3-H_a)

δ = 4.04 ppm (bd, J(1-H,6-H) = 7.5 Hz;
1H, 1-H)

δ = 4.56 ppm (dddd, J(3-H_b,3-H_a)= (-)18.4 Hz,
J(3-H_b,4-H) = 5.1 Hz,
J(3-H_b,5-H) = (-)1.5 Hz,
J(3-H_b,6-H) = 0.9 Hz;
1H, 3-H_b)

δ = 5.79 ppm (ddddd, J(5-H,4-H) = 9.8 Hz,
J(5-H,6-H) = 3.9 Hz,
J(5-H,3-H_a)= (-)2.9 Hz,
J(5-H,3-H_b)= (-)1.5 Hz,
J(5-H,1-H) = 0.6 Hz;
1H, 5-H)

δ = 6.08 ppm (dddd, J(4-H,5-H) = 9.8 Hz,
J(4-H,3-H_b)= 5.1 Hz,
J(4-H,3-H_a)= 1.9 Hz,
J(4-H,6-H) = 0.9 Hz;
1H, 4-H)

δ = 7.05 - 7.96 ppm (m; 8H, Aromaten-H)

dieser Temperatur noch deutlich verbreitert.

Das Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum von 473 weist zum Teil sehr linienreiche Signalgruppen auf (Abb. 71a und b). Mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten ist es jedoch möglich, die vorgeschlagene Struktur von 473 zu verifizieren und die Kopplungsverhältnisse im Norcaren-Gerüst aufzuklären. Die Resultate sind in Abb. 72 dargestellt.

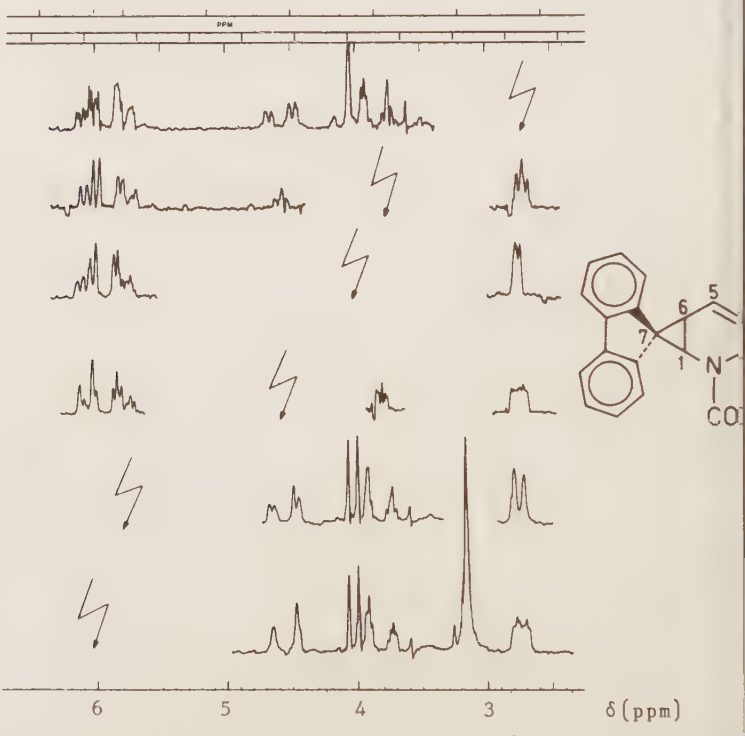


Abb. 72 : Entkopplungsexperimente im 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 473 (Pyridin-d_5; 110°C)

Der Strukturvorschlag findet seine Bestätigung im ^{13}C-NMR-Spektrum. Wie im Protonenresonanzspektrum sind auch hier bei Raumtemperatur zwei Spezies zu erkennen. Die Legende zu Abb. 73 gibt die Resonanzen des Hauptkonformers an. Die Signale des Nebenkonformers sind wesentlich kleiner und zeigen bereits Austauschverbreiterung. Die Brückenkohlenstoffatome C-1 und C-6 liegen als $^{1}J(C,H)$-Dubletts im Hochfeldbereich des Spektrums vor und können mittels selektiver ^{1}H-Entkopplung mit den prognostizierten Cyclopropanprotonen in Übereinstimmung gebracht werden. Der induktive Effekt des Carbamatstickstoffatoms bewirkt zum einen die vergleichsweise tieffeldige Resonanzlage von C-1, zum anderen dürfte er für den hohen Betrag der $^{1}J(C,H)$-Kopplung verantwortlich sein. Der entsprechende Wert im Signal von C-6 (δ = 28.8 ppm) beträgt 166 Hz und deutet auf die in Relation zu den Cyclobutan-anellierten Cyclopropanen geänderten Hybridisierungsverhältnisse in den Cyclopropankohlenstoffatomen hin. Die niedrigere Ringspannung bewirkt einen geringeren s-Anteil der die C-H - Bindung bildenden exocyclischen Orbitale. Im Norcaran beträgt die $^{1}J(C,H)$-Kopplung der Brückenkohlenstoffatome 160 Hz [616]. Dieser Hybridisierungseffekt wird offensichtlich durch Einführung eines Stickstoffatoms in Position 2 überkompensiert [686]. Die restlichen Hochfeldresonanzen lassen sich leicht an Hand ihrer $^{1}J(C,H)$-Multiplizität zuordnen.

Schwieriger erweist sich die Interpretation der Signale im tiefen Feld. Selektive Entkopplungen deuten darauf hin, daß die olefinischen CH-Resonanzen in den Signalbereichen δ = 119 ppm und δ = 126 ppm absorbieren. Von den 10 zu erwartenden aromatischen und vinylischen CH-Resonanzen sind nur 9 aufgelöst. Auf Grund der großen Signaldichte und der Gegenwart des Nebenkonformeren können weder die aus zwei C-Atomen be-

stehende Resonanz eindeutig lokalisiert, noch die olefinischen von den aromatischen Resonanzen unterschieden werden.

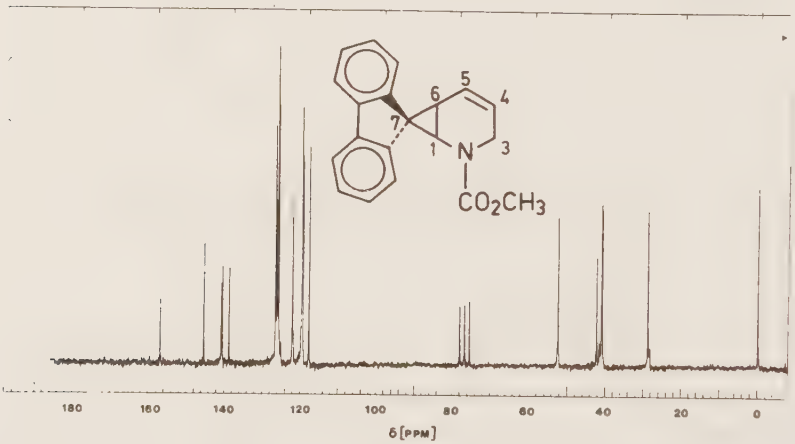
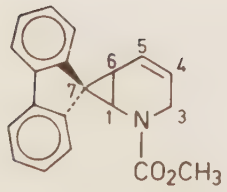


Abb. 73 : ^{1}H-Breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 473 ($CDCl_3$; 25°C)

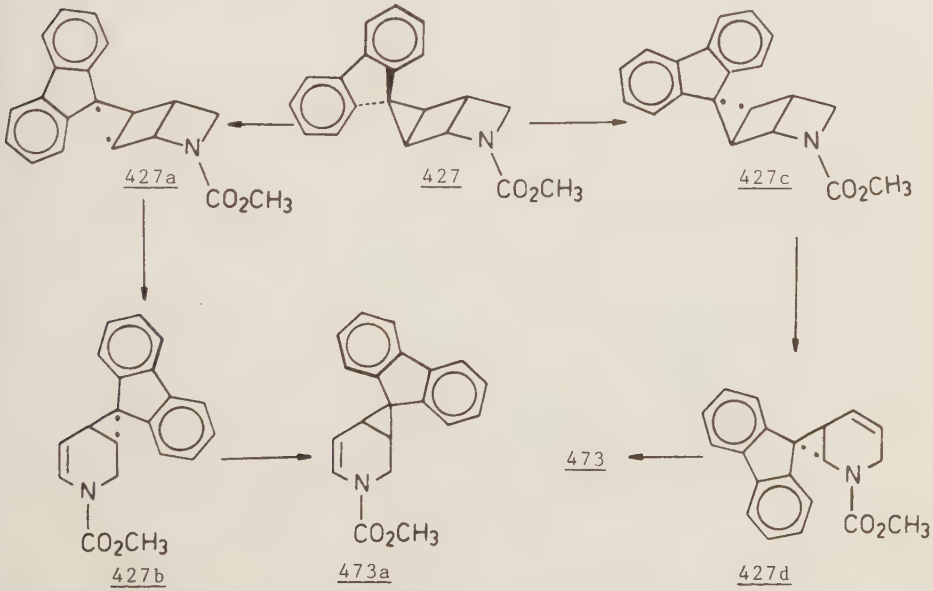
^{13}C-NMR-Daten von 473 ($CDCl_3$; 25°C):



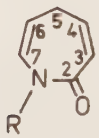
δ = 28.8 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 166 Hz; 6-C)
δ = 40.7 ppm (dt, $^1J(C,H)$ = 189 Hz, $^3J(C,H)$ = 4.5 Hz; 1-C)
δ = 40.9 ppm (tm, $^1J(C,H)$ = 142 Hz; 3-C)
δ = 42.2 ppm (s; 7-C)
δ = 52.3 ppm (q, $^1J(C,H)$ = 147 Hz; OCH_3)
δ = 119.7, 126.1 ppm (vinyl. C-H (?) *))
δ = 117.8, 119.5, 119.7 *), 122.2, 126.0, 126.1 *), 126.4, 126.7 ppm (d; Aromaten-CH und vinyl. CH)
δ = 138.9, 140.7, 141.0, 145.5 ppm (s; Aromaten-C)
δ = 157.0 (s; C=O)

6.2.5 Mechanistische Betrachtungen der Isomerisierung 427 → 473

Die Ursache des zunächst ungewöhnlichen thermischen Verhaltens von 427 muß in der besonderen Eigenschaft des Fluorenylrestes, ein Radikalzentrum an C-9 (bzw. C-3 in 427) in nahezu idealer Weise zu stabilisieren, gesehen werden. Es ist daher berechtigt anzunehmen, daß im ersten Schritt der thermischen Isomerisierung die seitliche Dreiringbindung im Tricyclus 427 gebrochen wird. Die entstehenden Diradikale 427a und 427c vermögen in einem zweiten Schritt die zentrale Bindung des (2.2.0) -Gerüstes anzugreifen. Die beobachtete Stereoselektivität legt den Schluß nahe, daß der Übergangszustand zum Norcaren 473 augenscheinlich weitaus günstiger liegt als der zum isomeren 473a. Der Grund mag im stabilisierenden Einfluß der Carbamatgruppe auf das benachbarte Radikalzentrum in 427d zu suchen sein.



6.3.1 Thermolyse der Tricyclen 393, 394 und 395



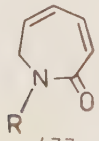
474 : R = H
475 : R = CH_3
476 : R = i-Pr

In siedendem Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) lagern die 6-Azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-7-one 393 - 395 in die 2,5-Dihydro-1H-azepin-2-one 474, 475 bzw. 476 um. Es ist unseres Wissens damit zum ersten mal gelungen, un- bzw. niedrigsubstituierte, monocyclische Vertreter dieser Substanzklasse darzustellen. Von der Synthese polyfunktioneller Derivate auf anderen Wegen wurde vereinzelt berichtet [186,187,188,686].

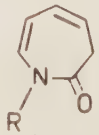
V53 V54 V55

Die Thermolyse der Tricyclen ist nach ca. 24 h beendet, die spektroskopische Identifizierung der Produkte bereitet keine Schwierigkeiten und stützt sich weitgehend auf ^{1}H-NMR-Daten.

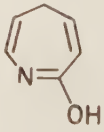
Die Triplettierung des Signals der Methylenprotonen (die Integration weist zwei Protonenäquivalente aus) bei δ = 2.79 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum von 474 (Abb. 74) deutet auf zwei gleichwertige Kopplungspartner hin. Damit lassen sich gleichzeitig Strukturen wie z.B. 477 und 478 von vornherein ausschließen. Selektives Einstrahlen in den Frequenzbereich



477



478



479

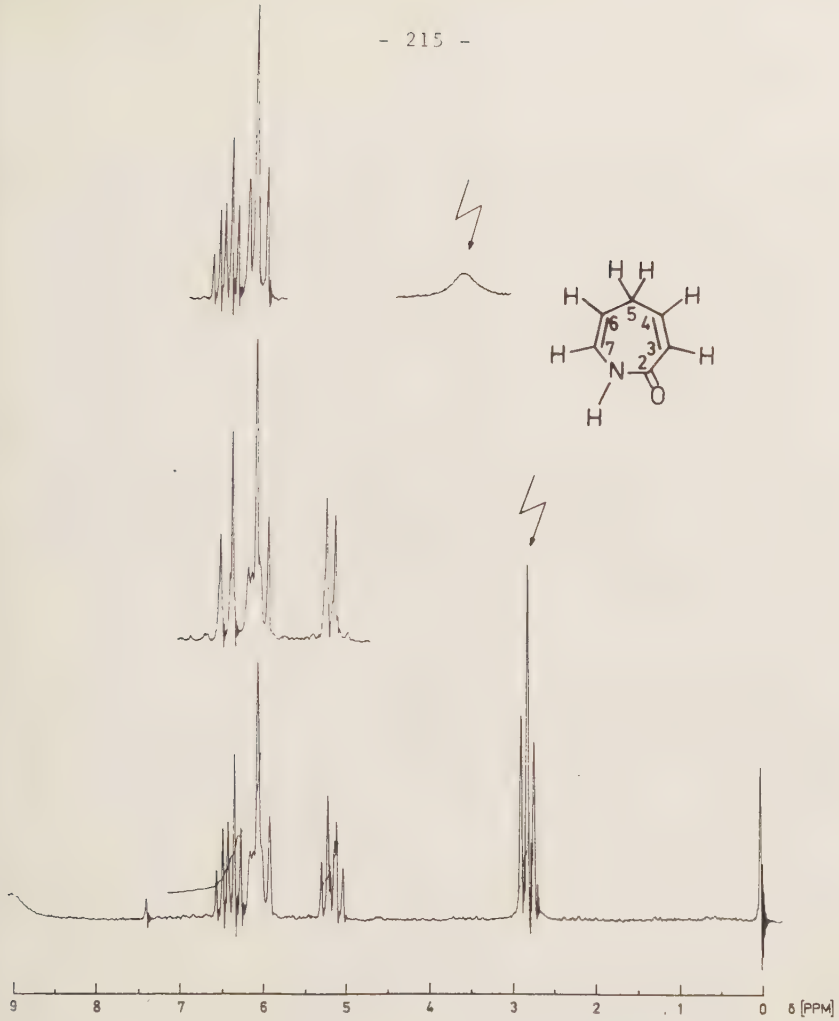


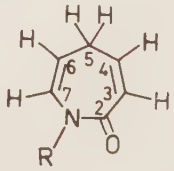
Abb. 74 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 474 ($CDCl_3$)

dieses Signals vereinfacht die 'dt' bei δ = 5.13 ppm und δ = 6.38 ppm jeweils zu Dubletts und weist sie als Resonanzen der Protonen 6-H und 4-H aus. Sie lassen sich an Hand von β-Inkrementen unterscheiden. Demnach ist das hochfeldver-

verschobene Signal (δ = 5.13 ppm) mit der kleineren vinylischen $^3J(H,H)$-Kopplung (= 8.3 Hz) auf das Proton in Position 6 zurückzuführen. Die Resonanzen der Wasserstoffe 3-H und 7-H erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum dicht beieinander (δ(3-H) = 5.95 ppm , δ(7-H) = 6.04 ppm) und können auf Grund ihrer vinylischen Kopplungskonstante zugeordnet werden. Der Befund wird gestützt durch die Tatsache, daß das Amid-Proton im Dublett von 7-H eine weitere Aufspaltung (= 3.0 Hz) veranlaßt. Nachweisbare Anteile des Tautomeren 479 liegen nicht vor.

Die Protonenresonanzspektren der N-alkylierten Derivate 475 und 476 zeigen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, wenn man von den Resonanzen der Substituenten absieht. Die Daten sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37 : ^{1}H-NMR-Daten von 474 - 476 ($CDCl_3$); chem. Versch. δ in ppm



	474 R = H	475 R = CH_3	476 R = i-Pr
3-H	5.95 (d, J = 11.0 Hz)	5.95 (d, J = 11.0 Hz)	6.03 (d, J = 11.3 Hz)
4-H	6.38 (dt, J = 11.0 Hz, J = 6.2 Hz)	6.35 (dt, J = 11.0 Hz, J = 6.4 Hz)	6.44 (dt, J = 11.3 Hz, J = 6.4 Hz)
5-H	2.79 (t, J = 6.2 Hz)	2.65 (t, J = 6.4 Hz)	2.67 (t, J = 6.8 Hz)
6-H	5.13 (dt, J = 8.3 Hz, J = 6.2 Hz)	5.26 (dt, J = 8.0 Hz, J = 6.4 Hz)	5.56 (dt, J = 8.3 Hz, J = 6.8 Hz)
7-H	6.04 (d, J = 8.3 Hz)	5.96 (d, J = 8.0 Hz)	6.10 (d, J = 8.3 Hz)
Andere H	9.05 (s; N-H)	3.19 (s; CH_3)	1.24 (d, J = 6.9 Hz; $CH(C\underline{H}_3)_2$) 5.09 (sept, J = 6.9 Hz; $C\underline{H}(CH_3)_2$)

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 476 zeigt im Tieffeldbereich vier $^{1}J(C,H)$-Dubletts. Die Resonanz des Methylenkohlenstoffatoms erscheint als Triplett bei δ = 24.6 ppm. Die Zuordnung der olefinischen Kohlenstoffsignale erfolgt mittels selektiver ^{1}H-Entkopplung. Abb. 75 gibt die chemischen Verschiebungen sowie die $^{1}J(C,H)$-Kopplungskonstanten im N-Isopropyl-2,5-Dihydro-1H-azepin-2-on wieder.

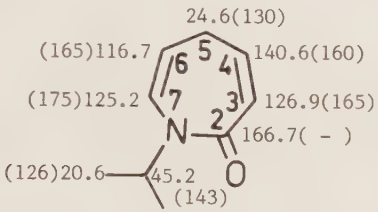


Abb. 75

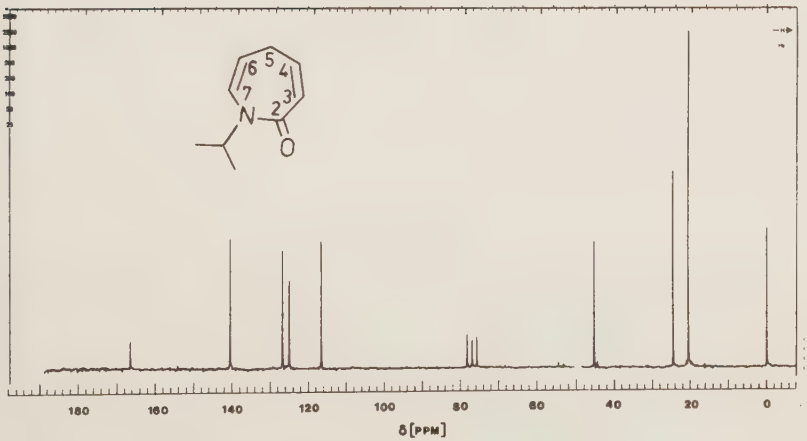


Abb. 76 : ^{1}H-Breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 476

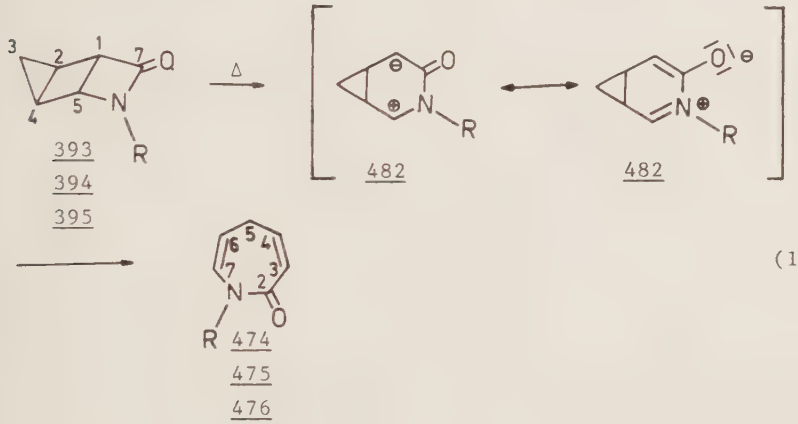
6.3.2 Thermolyse der Tricyclen 428, 429 und 446

Die in 3-Stellung substituierten 6-Azatricycloheptanone 428, 429 und 446 überraschen durch ihre ausgeprägte Thermostabilität. 428 überdauert 8-stündiges Erhitzen in refluxierendem Xylol nahezu unzersetzt. Das 3-Fluorenylidenderivat, in der Reihe der tricyclischen Azetidine als relativ thermolabil bekannt, wird unter gleichen Bedingungen ebenfalls fast quantitativ zurückgewonnen. Thermolyse "in Substanz" führt sowohl im Falle von 428 als auch von 429 und 446 zu großen Anteilen polymeren Materials. Lediglich das ^{1}H-NMR-Spektrum von 429 weist nach 1 h bei 170°C auf Spuren einer konkreten Verbindung unbekannter Struktur hin. Daneben lagen noch ca. 40% 429 sowie Verunreinigungen, die zu breiten, unstrukturierten Signalen im Spektrum führten, vor. Die Isolierung der unbekannten Komponente gelang nicht vollständig. Das isolierte Material (ca. 10 mg) war noch erheblich verunreinigt. Längeres Erhitzen bei der genannten Temperatur ließen die Anteile an "Produkt" wieder sinken, sodaß nach etwa 3 h im NMR-Spektrum kein Hinweis auf diese Fraktion zu finden war.

6.3.3 Mechanistische Betrachtungen

Die experimentellen Befunde machen deutlich, daß sich die tricyclischen Lactame thermostabiler als die entsprechenden Azetidine verhalten. Ist in letzteren ein konzertierter Reaktionsmechanismus wenn nicht bevorzugt so doch zumindest konkurrenzfähig (vergl. Kapitel III.6.2.3), dann dürfte der Einbau eines sp^2-Zentrums in Form der Carbonylgruppe den ohnehin schon recht anspruchsvollen Übergangszustand einer $(\sigma_s^2 + \sigma_a^2)$-Cycloreversion aus geometrischen Gründen weiter de-

stabilisieren. Es ist denkbar, daß nun der Weg über das Diradikal bevorzugt sein könnte. Eine weitere mechanistische Alternative macht den Bruch der zentralen C-1 - C-5 - Bindung im ersten Reaktionsschritt wahrscheinlich. Diradikalische oder zwitterionische Spezies, wie etwa 482,sollten von den mesomeren Wechselwirkungen mit den Nachbargruppen profitieren. Eine Reaktionssequenz im Sinne der Gl. 114 wäre somit nicht ausgeschlossen.

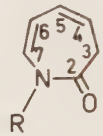


(114)

6.3.4 "Hochtemperaturthermolyse" von 393, 394 und 395

Um zu prüfen, ob unter drastischeren Bedingungen weitere Isomerisierungsprodukte entstehen, wurden die tricyclischen Lactame 394 und 395 in einem zugeschmolzenen Glasbombenrohr bei 200°C thermolysiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des jeweils resultierenden Produkts ist nicht mehr mit der Struktur des 2,5-Dihydro-1H-azepin-2-ons in Übereinstimmung zu bringen. V56 V57

Es zeigt ein Dublett bei $\delta \simeq 2.9$ ppm und eine komplexe Signalgruppe im tiefen Feld. Die Integrationen verhalten sich wie 2:4. Die Multiplizität des Zwei-Protonen-Signals deutet an, daß sich die Methylengruppe nun in Nachbarschaft entweder zum Lactam-Stickstoffatom oder zur Carbonylgruppe befindet. Daß letzteres der Fall ist, geht aus der relativen chemischen Verschiebung des Signals hervor. Selbst in gesättigten Lactamen (z.B. ε-Caprolactam) werden die α-N-Methylenprotonen im tieferen Feld beobachtet [617]. Für die Thermolyseprodukte können daher die Strukturen 480 und 481 vermutet werden.



480 : R = CH_3
481 : R = i-Pr

Der Vorschlag stützt sich weiterhin auf Doppelresonanzexperimente. Einstrahlen bei $\delta \simeq 2.9$ ppm vereinfacht den Hochfeldzweig der olefinischen Wasserstoffsignale zu einem breiten Dublett. Die Restkopplung ($J \simeq 9$ Hz) findet sich sowohl im Tieffeld-Dublett ($\delta \simeq 6.3 - 6.4$ ppm) wie auch in den beiden verbleibenden 'dd' wieder. Sie entspricht größenordnungsmäßig der vinylischen cis-Kopplung, wie sie in Cycloheptenderivaten erwartet wird [604]. Das Tieffelddublett wird demnach vom Proton an 7-C verursacht. 5-H und 6-H sowie die Kohlenstoffatome C-5 und C-6 lassen sich mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums unter Verwendung von 2-Pyridon als Modellsubstanz [276] unterscheiden. Die Zuordnung der übrigen Kohlenstoffresonanzen orientiert sich an selektiven Entkopplungsexperimenten. Die ^1H-NMR-Daten von 480 und 481 sind in Tabelle 38 zusammengefaßt, Abb. 77 zeigt das Protonenresonanzspektrum von 481. In Abb. 78 sind die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Signale sowie die $^1J(C,H)$-Kopplungskonstanten (in Klammern) aufgeführt.

	481 R = i-Pr	480 R = CH_3
3-H	2.90 (d, J = 6.9 Hz)	2.95 (d, J = 6.8 Hz)
4-H	5.69 (dt, J = 9.0 Hz, J = 6.9 Hz)	5.69 (dt, J = 9.0 Hz, J = 6.8 Hz)
5-H	6.16 (dd, J = 9.0 Hz, J = 4.8 Hz)	6.23 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.8 Hz)
6-H	5.95 (dd, J = 9.0 Hz, J = 4.8 Hz)	5.91 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.8 Hz)
7-H	6.37 (d, J = 9.0 Hz)	6.27 (d, J = 8.8 Hz)
Andere H	1.19 (d, J = 6.9 Hz, $CH(CH_3)_2$) 4.90 (sept, J = 6.9 Hz, $CH(CH_3)_2$)	3.17 (s; CH_3)

Tabelle 38 : H-NMR-Daten von 480 und 481; chem. Verschiebung δ in ppm

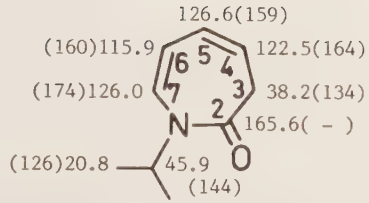


Abb. 78 : ^{13}C-NMR-Daten von 481 ($CDCl_3$); chem. Verschiebung δ in ppm; $^1J(C,H)$ (Hz) in Klammern

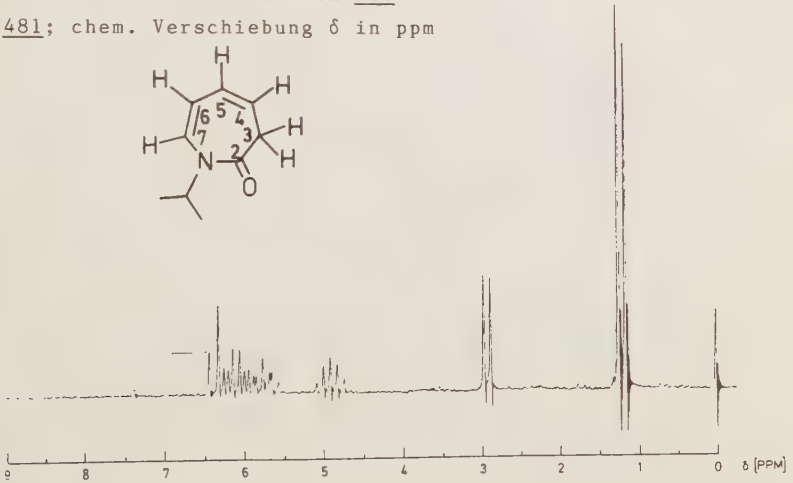


Abb. 77 : 80 MHz ^1H-NMR-Spektrum von 481 ($CDCl_3$)

6.3.5 Mechanistische Betrachtungen

Die Entstehung der 2,3-Dihydro-1H-azepin-2-one 480 und 481 läßt sich auf der Basis der 1,3-H-Verschiebung im primär gebildeten 2,5-Dihydroderivat verstehen.

Versuche, auf analoge Weise den unsubstituierten Grundkörper zu synthetisieren, schlugen fehl. Unter den Thermolysebedingungen zersprangen die Glasbombenrohre mit Proben von 393 explosionsartig. Vermutlich ist einem möglichen Ringerweiterungsprozeß die Abspaltung von Isocyansäure im Sinne einer $(\sigma_s^2 + \sigma_s^2)$-Cycloreversion vorgelagert. Ähnliche Reaktionen wurden bereits bei der Thermolyse substituierter Tricyclo-$(3.2.0.0^{2,4})$heptane beobachtet [678].

7. DYNAMISCHE ^{13}C-NMR-SPEKTROSKOPIE

7.1 Allgemeine Grundlagen

Der Nutzen der NMR-Spektroskopie beschränkt sich nicht nur auf die Analyse statischer Molekülstrukturen. Ihr besonderer Wert beruht auf der Tatsache, daß mit ihr auch dynamische Prozesse quantitativ verfolgt werden können. Es sind dies insbesondere Valenzisomerisierungen, Ringinversionen und gehinderte Rotationen um partielle Doppelbindungen.

Grundlage hierfür ist die HEISENBERGsche Unschärferelation (Gl. 115). Ersetzt man ΔE durch $h\Delta\nu$ sowie die mittlere Lebens-

$$\Delta E \, \Delta\tau \geq h/2\pi \qquad (115)$$

dauer eines Kernspins in der magnetischen Umgebung A, $\Delta\tau$, durch k^{-1} (k bedeutet die Geschwindigkeitskonstante des zu untersuchenden Prozesses), so resultiert aus Gl. 115:

$$h\,\Delta\nu\,k^{-1} \geq h/2\pi \tag{116}$$

$$k^{-1} \geq 1/\Delta\omega \tag{117}$$

$$k \leq \Delta\omega \tag{118}$$

Gl. 118 besagt nun nichts anderes, als daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die einen Kernspin aus der magnetischen Umgebung A in die andere magnetische Umgebung B überführt, kleiner sein muß als die Differenz $\Delta\omega$ der Resonanzfrequenz des Kernes in den Umgebungen A und B, damit noch getrennte Signale des Kerns in der jeweiligen Umgebung A und B erhalten werden. Im NMR-Spektrum sind daher phänomenologisch drei Grenzfälle zu beobachten:

1) Im Gebiet des langsamen Austauschs gilt:

$$k << \Delta\omega$$

Damit sind die Linien beider Spezies an Hand deutlich separierter, scharfer Signale zu beobachten.

2) Im Koaleszensgebiet liegt k in der Größenordnung von $\Delta\omega$ vor, d.h.

$$k \simeq \Delta\omega$$

Dies äußert sich darin, daß die Linien mit zunehmendem k breiter werden und schließlich im Koaleszenspunkt zusammenfallen.

3) Im Gebiet des schnellen Austausch gilt:

$$k >> \Delta\omega$$

Es liegt in diesem Fall nur noch eine einzige, scharfe Linie vor.

Die Gleichung für die Linienform, $g(\nu)$, leitet sich von den BLOCH'schen Gleichungen ab, die derart modifiziert werden, daß neben den normalen Relaxationseffekten auch diejenigen Änderungen der Magnetisierung berücksichtigt werden, die durch den Austausch der Kerne bedingt sind. Damit erhält $g(\nu)$ die Form:

$$g(\nu) = \{(1 + \tau \pi \Delta) P + Q R\} / (4 \pi^2 P^2 + R^2) \quad (119)$$

mit

$$P = (0.25 \Delta^2 - \nu^2 + 0.25 \delta\nu^2) \tau + \Delta/4\pi$$

$$Q = \{- \nu - 0.5 (p_A - p_B) \delta\nu\}\tau$$

$$R = 0.5 (p_A - p_B) \delta\nu - \nu (1 + 2 \pi \tau \Delta)$$

Es bedeuten:

$\tau = \tau_A \tau_B / (\tau_A + \tau_B)$

τ_A, τ_B — die mittlere Lebensdauer der Kerne in den Positionen A bzw. B

p_A, p_B — die Molenbrüche der Komponenten in Position A bzw. B

$\delta\nu = \nu_A - \nu_B$ — die Differenz zwischen der Resonanzfrequenz der Kerne in der Position A und der Position B

Δ — die Halbwertsbreite der Signale in Abwesenheit von Austausch ($\tau \to \infty$), wobei vereinfachend $\Delta_A = \Delta_B$ gesetzt wird

ν — die bei der Messung variable Frequenz

Es gilt ferner:

$\tau_A = \tau / p_B = 1 / k_A$ und $\tau_B = \tau / p_A = 1 / k_B$

Für eine Linienformanalyse wird mit dem Computer auf der Basis der Gl. 119 ein Satz von theoretischen Spektren mit verschiedenen k-Werten berechnet. Durch Vergleich mit den experimentellen Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, wird jeder experimentellen Temperatur ein k-Wert zugeordnet. Neuere Computerprogramme erlauben auch eine direkte digitale Eingabe des experimentellen Spektrums und die iterative Lösung. Mit der aus der Linienformanalyse gewonnenen k/T - Korrelation und der ARRHENIUS- bzw. EYRING-Gleichung lassen sich die thermodynamischen Größen log A, E_a bzw, $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$ und $\Delta G^{\#}$ berechnen.

Daneben haben sich eine Reihe von Näherungsverfahren etabliert, die ohne größeren rechnerischen Aufwand eine rasche Abschätzung der Energiebarriere des betreffenden Vorgangs gestatten. Die bekannteste davon ist die Beziehung

$$k_c = 2.22\ \delta\nu \qquad (120)$$

k_c gibt die Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenspunkt an und gilt strenggenommen nur dann, wenn die Populationen der im Gleichgewicht befindlichen Spezies identisch sind, d.h. $k_A = k_B$ und $\Delta G_{AB} = 0$.

$$\underline{A} \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} \underline{B} \qquad (121)$$

Einsetzen von k_c ($= k_A = k_B$) in die EYRING-Gleichung (Gl. 122) liefert $\Delta G_c^{\#}$ in Abhängigkeit von $\delta\nu$ und T_c (= Koaleszenstemperatur).

$$\Delta G^{\#} = 4.57\ T\ (10.32 - 1g\ (k/T)) \qquad (122)$$

$$\Delta G_c^{\#} = 4.57\ T_c\ (9.97 + 1g\ (T_c/\delta\nu)) \qquad (123)$$

Eine von H.SHANAN-ATIDI und K.H.BAR-ELI entwickelte Methode zur Bestimmung der Freien Aktivierungsenthalpie beim Koaleszenspunkt berücksichtigt unterschiedlich besetzte Gleichgewichtsniveaus [673]. In diesem Fall gilt: $k_A \neq k_B$ und $\Delta G_{AB} \neq 0$. Die EYRING-Gleichung erhält im Rahmen dieser Näherung die Form

$$\Delta G_A^{\#} = 4.57\ T_c\ [10.62 + \lg (X/2\ \pi\ K_A) + \lg (T_c/\delta\nu)] \quad (124)$$

bzw.

$$\Delta G_B^{\#} = 4.57\ T_c\ [10.62 + \lg (X/2\ \pi\ K_B) + \lg (T_c/\delta\nu)] \quad (125)$$

Es bedeuten:

$K_A = (1 - \Delta p)$; $K_B = (1 + \Delta p)$

Δp = Differenz der Molenbrüche p_A und p_B (vergl. S. 224)

Werte für $X = 2\ \pi\ \delta\nu\ \tau$ können in Abhängigkeit von Δp der Literatur entnommen werden [673].

Obgleich die über $\Delta G_A^{\#}$ und $\Delta G_B^{\#}$ aus Gl. 124 bzw. 125 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ausgezeichnet mit den auf der Basis der Linienformanalyse gewonnenen Werten übereinstimmen [674], können keine Angaben über E_a, $\Delta H^{\#}$ und $\Delta S^{\#}$ gemacht werden, da aus den Näherungsverfahren die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G^{\#}$ nicht hervorgeht. Auf der anderen Seite erweisen sich Linienformanalysen anfälliger gegenüber systematischen Fehlern, wie eine vergleichende Studie am Beispiel der gehinderten Rotation um die C-N - Bindung in Carbamaten zeigen konnte [686]. Zudem werden die Entropieterme für diese Prozesse und für diese Substanzklasse als vernachlässigbar klein angesehen [686].

7.2 Temperaturphänomene in den ^{13}C-NMR-Spektren von 49, 248c, 374 und 392

Mit Hilfe der vorgestellten Näherungsverfahren soll der Versuch unternommen werden, die in den ^{13}C-NMR-Spektren der cyclischen Carbamate 49, 248c, 374 und 392 beobachteten dynamischen Effekte quantitativ zu erfassen und den Einfluß der anellierten kleinen Ringe aufzuzeigen. Zu diesem Zweck werden zunächst die Ergebnisse vorgestellt. Eine Diskussion folgt im Kapitel 7.3.

7.2.1 N-Methoxycarbonyl-azetidin 248c

Das ^{1}H-breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von 248c zeigt für die α-N-ständigen Kohlenstoffatome bei 243 K zwei scharfe Signale gleicher Intensität (δ = 49.0 ppm und δ = 49.7 ppm), die bei einer Temperatur von 274 K koaleszieren und bei höheren Temperaturen ein Singulett (δ = 49.6 ppm) ergeben (Abb. 79). Wie die Daten in Tabelle 39 ausweisen, ist die chemische Verschiebungsdifferenz nur wenig temperaturabhängig. Die Linienformen legen eine Koaleszenztemperatur von 274 K nahe. Mit diesem Wert und mit dem für T_c extrapolierten Betrag von $\delta\nu$ läßt sich die Freie Aktivierungsenthalpie für den beobachteten Prozess nach Gl. 123 errechnen.

T(K)	240	247	257	264	274
$\delta\nu$ (Hz)	18.2	18.2	18.2	(17.1)	18.2 *)
$\Delta G_c^{\#}$ (kJ/mol)					58.4

Tabelle 39

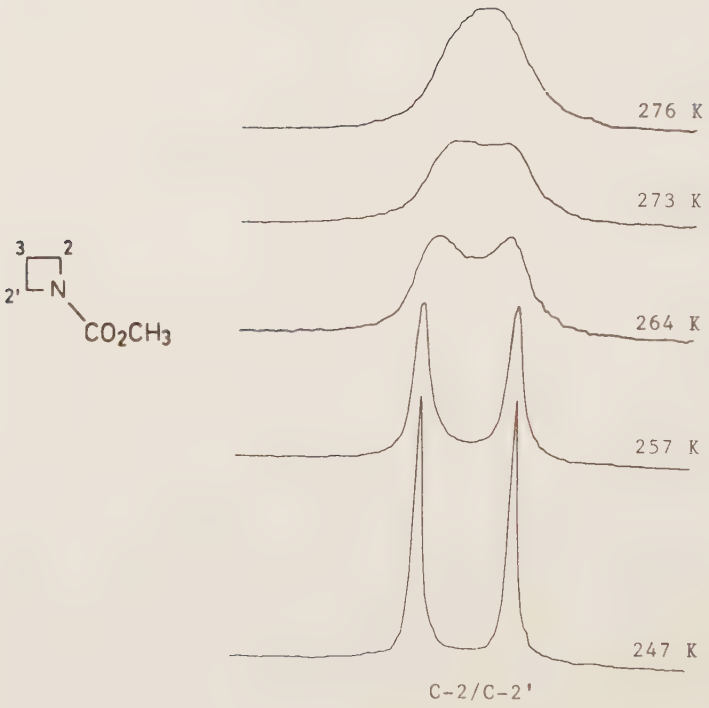


Abb. 79 : Temperaturabhängigkeit der Signale von C-2 und C-2' im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 248c ($CDCl_3$)

7.2.2 N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hexan 374

Im Cyclobutan-anellierten Azetidinderivat bieten sich zwei Signale zur Bestimmung von $\Delta G^{\#}$ an. Sie werden von den

Kohlenstoffatomen in den Positionen 1 und 3 verursacht und erscheinen im Hochtemperatur-^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 80) bei δ = 64.2 ppm bzw. δ = 58.1 ppm. Die übrigen Resonanzen werden leicht an Hand ihrer $^{1}J(C,H)$-Multiplizität erkannt. Die beiden Hochfeld-Resonanzen stellen jeweils Tripletts dar und zeigen ebenfalls Austauschverbreiterung. Diese ist im Signal bei δ = 29.1 ppm ausgeprägter als im Signal δ = 26.3 ppm. Demnach dürften diese Resonanzen C-6 bzw. C-5 zugeordnet werden.

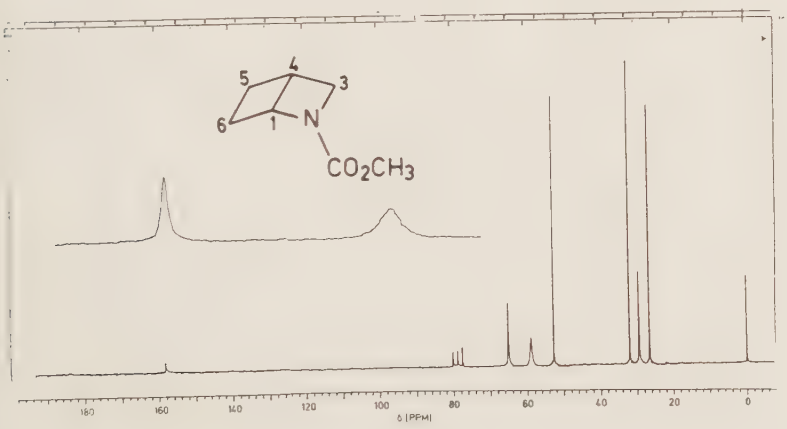


Abb. 80 : ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 374 ($CDCl_3$; 40 °C)

^{13}C-NMR-Daten von 374 ($CDCl_3$; 40 °C):

δ = 26.3 ppm (tm, $^{1}J(C,H)$ = 139 Hz; C-5)
δ = 29.1 ppm (tm, $^{1}J(C,H)$ = 138 Hz; C-6)
δ = 31.8 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 154 Hz; C-4)
δ = 51.8 ppm (q, $^{1}J(C,H)$ = 148 Hz; OCH_3)

^{13}C-NMR-Daten von 374 ($CDCl_3$; 40°C; Fortsetzung):

δ = 58.1 ppm (tm, $^1J(C,H) \simeq 145$ Hz; C-3)
δ = 64.2 ppm (dm, $^1J(C,H) = 159$ Hz; C-1)
δ = 156.1 ppm (s; C=O)

Wie Abb. 81 deutlich zeigt, liegen bei tiefer Temperatur zwei Spezies in ungleichen Anteilen vor. Die Intensitäten der Signale deuten auf ein Verhältnis von 45 : 55 hin, Δp beträgt somit 0.1. Für die Koaleszenzpunkte werden Temperaturen T_c(C-1) = 297 K und T_c(C-3) = 307 K angenommen. Zusammen mit den für die jeweiligen Koaleszenztemperaturen extrapolierten Verschiebungsdifferenzen ergeben sich die in Tabelle 40 angegebenen $\Delta G_c^{\#}$-Werte. Der Unterschied $\Delta\Delta G_{AB} = \Delta G_A^{\#} - \Delta G_B^{\#}$ erweist sich als gering sowohl auf der Grundlage des Signals von C-1 als auch von C-3 ($\Delta\Delta G_{AB} \simeq 0.5$ kJ/mol). Δp kann daher mit einiger Berechtigung vernachlässigt werden. Berechnet man $\Delta G_c^{\#}$ auf der Basis der Gl. 123, so weichen diese Werte um weniger als 0.3 kJ/mol von den in Tabelle 40 aufgeführten Daten ab. Wählt man andererseits Δp = 0.2 und berechnet nach Gl. 124 bzw. Gl. 125, dann bewegen sich die so erhaltenen Beträge für $\Delta G_A^{\#}$ und $\Delta G_B^{\#}$ immernoch in den Fehlergrenzen von ±0.5 kJ/mol.

T (K)	246	261	276	291	297	302	307
$\delta\nu$ (C-1) (Hz)	14.0	13.7	13.5		13.1 *)		
$\delta\nu$ (C-3) (Hz)	23.8	23.7	23.7	23.7			23.6

Tabelle 40a

*) auf den Koaleszenspu
extrapoliert

	T_c (K)	$\delta\nu_c$ (Hz)	Δp	X	$\Delta G_A^{\#}$ *)	$\Delta G_B^{\#}$ *)
C-1	297	13.1	0.1	1.709	65.2	64.6
C-2	307	23.6	0.1	1.709	65.9	65.4

*) kJ/mol

Tabelle 40b

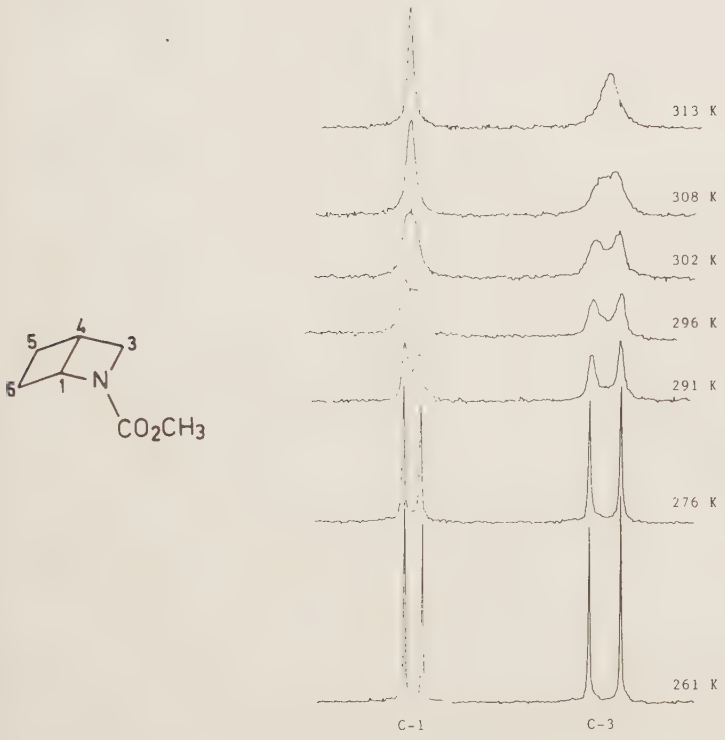


Abb. 81 : Temperaturabhängigkeit der Signale von C-1 und C-3 im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 374 ($CDCl_3$)

7.2.3 N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en 49

Die temperaturabhängigen ^{13}C-NMR-Spektren von 49 wurden in analoger Weise ausgewertet. Auch hier dienten die Resonanzen von C-1 und C-3 als Indikator, sie zeigen unter den jeweiligen Temperaturbedingungen die deutlichsten Effekte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefasst. Mit $\Delta p = 0.1$ resultiert ein Unterschied in den Freien Enthalpien der Spezies A und B von ca. 0.5 kJ/mol. Die Koaleszenztemperaturen werden bei T_c = 291 K (C-1) und T_c = 297 K (C-3) angenommen.

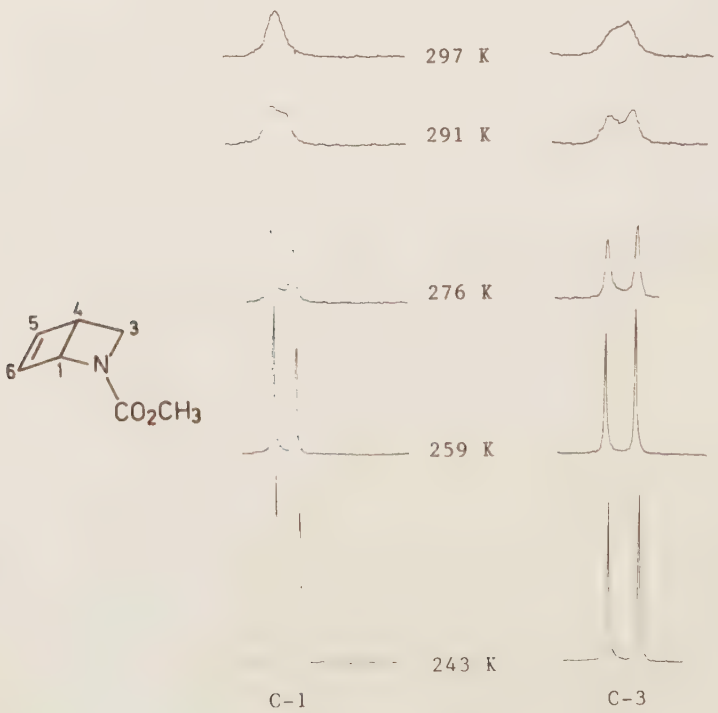


Abb. 82 : Temperaturabhängigkeit der Signale von C-1 und C-3 im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 49 ($CDCl_3$)

T (K)	243	259	276	291	297
$\delta\nu$ (C-1) (Hz)	15.3	15.0	14.2	13.8 *)	
$\delta\nu$ (C-3) (Hz)	20.0	19.8	19.5		19.3 *)
$\Delta G_A^{\#}$ (C-1) **)				63.7	
$\Delta G_B^{\#}$ (C-1) **)					63.2
$\Delta G_A^{\#}$ (C-3) **)				64.2	
$\Delta G_B^{\#}$ (C-3) **)					63.7
$\Delta G_c^{\#}$ (C-1) ***)				62.9	
$\Delta G_c^{\#}$ (C-3) ***)					63.4

*) für die Koaleszenstemperatur extrapoliert
**) in kJ/mol; $\Delta p = 0.1$, $X = 1.709$
***) in kJ/mol; $\Delta p = 0$

Tabelle 41

7.2.4 N-Methoxycarbonyl-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan 392

Für die Auswertung der Temperaturphänomene im ^{13}C-NMR-Spektrum von 392 steht nur das Signal von C-5 zur Verfügung. Die Resonanz von C-7 liefert infolge von Überlagerungen keinen zuverlässigen Koaleszenzpunkt. Die In-

tensitätsverhältnisse lassen einen Δp-Wert um 0.2 vermuten. Die Koaleszenztemperatur beträgt 304 K. Tabelle 42 gibt die experimentellen Befunde wieder. Die ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-Resonanzen von C-5 sind in Abb. 83 dargestellt.

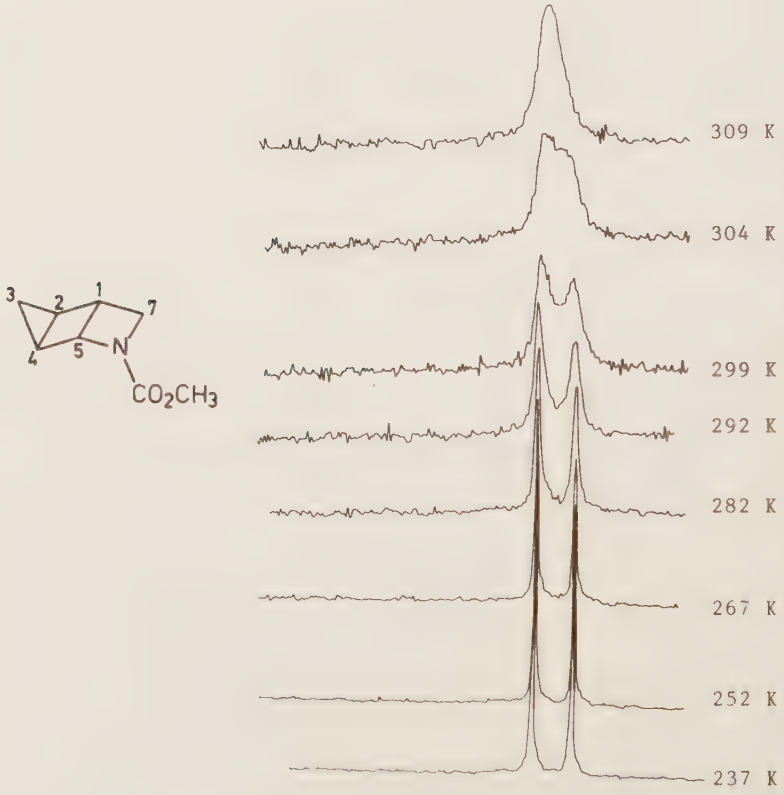


Abb. 83 : Temperaturabhängigkeit des Signals von C-5 im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 392 ($CDCl_3$)

T (K)	237	252	267	282	292	299	304
$\delta\nu$ (C-1) (Hz)	13.5	13.1	12.9	12.5	12.2		12.1 *)
$\Delta G_A^{\#}$ **)							67.5
$\Delta G_B^{\#}$ **)							66.5
$\Delta G_c^{\#}$ ***)							66.1

*) für die Koaleszenztemperatur extrapoliert
**) in kJ/mol; $\Delta p = 0.2$, $X = 1.885$
***) in kJ/mol; $\Delta p = 0$

Tabelle 42

7.2.5 Fehlerdiskussion

Eine der Fehlerquellen dürfte in der Bestimmmung der Temperatur zu suchen sein. Dies gilt sowohl in Hinblick auf die Meßtemperatur als auch in bezug auf die Festlegung des Koaleszenzpunktes. Der Temperaturfehler bei der Aufnahme der Spektren bewegt sich in den Grenzen $\Delta T = \pm 0.5$ K, die Genauigkeit der Temperaturregelung wurde ständig mittels eines Thermoelements überprüft. Die Ermittlung des Koaleszenzpunktes verlangt viel Fingerspitzengefühl. Abweichungen um $\Delta T_c = \pm 1$ K machen sich jedoch in einer Änderung $\Delta\Delta G_c^{\#} \leq 0.4$ kJ/mol bemerkbar.

Die Funktion $X = f(\Delta p)$ verläuft im Bereich kleiner Δp - Werte, wie sie in den untersuchten Systemen beobachtet werden, mit geringer Steigung, sodaß ein Fehler von $\Delta p = \pm 0.1$

zu einer Abweichung in $\Delta G_c^{\#}$ von maximal ±0.5 kJ/mol führt.

Die Differenz der chemischen Verschiebung, $\delta\nu$, wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und für die Koaleszenztemperatur extrapoliert. Dabei fanden hauptsächlich Werte von $\delta\nu$ bei tiefen Temperaturen Berücksichtigung. Solche in der Nähe des Koaleszenzpunktes wurden infolge zu großer Ungenauigkeiten nicht zur Bestimmung von $\delta\nu_c$ herangezogen. Variation von $\delta\nu_c$ um 1 Hz wirkt sich auf die freie Aktivierungsenthalpie in allen Rechnungen mit $\Delta\Delta G_c^{\#} \leq 0.2$ kJ/mol aus.

7.3 Dynamische Prozesse

Nachdem nun quantitative Ergebnisse vorliegen, soll sich im folgenden der Natur der beobachteten Temperaturphänomene zugewendet werden. Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen sind prinzipiell vier Typen von dynamischen Prozessen zu diskutieren. Es sind dies:

1.) Ringinversion im Azetidingerüst
2.) Inversion am Azetidin-N-atom
3.) Rotation um die O-CO - Bindung
4.) Rotation um die N-CO - Bindung

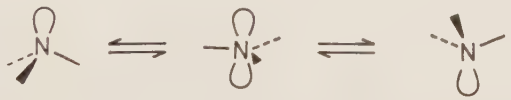
7.3.1 Ringinversion im Azetidingerüst

Elektronenbeugungsexperimente sagen für Azetidin (248a) eine um 33° gefaltete Struktur voraus [686]. Die Aktivierungsener-

gien für Ringinversionen im Cyclobutangerüst sind sehr niedrig (Cyclobutan: E_a = 1.44 kcal/mol (6.03 kJ/mol) [687]). Ersatz einer Methylengruppe durch N-H verringert diesen Wert um weitere 0.2 kcal/mol [688]. Prozesse dieser Art sind daher mit großer Sicherheit nicht für die beobachteten Temperaturphänomene in den ^{13}C-NMR-Spektren der hier untersuchten Carbamate verantwortlich, zumal das Azetidin-Fragment in den anellierten Derivaten 49, 374 und 392 in eine nahezu planare Konformation gezwungen wird, was mit einer Senkung der Energiebarriere verbunden sein dürfte.

7.3.2 Inversion am Azetidin-N-atom

Stickstoffatome in Aminen vermögen durch die Ebene der Substituenten hindurchzuschwingen. Diesen Vorgang bezeichnet man als "pyramidale atomare Inversion" [689].



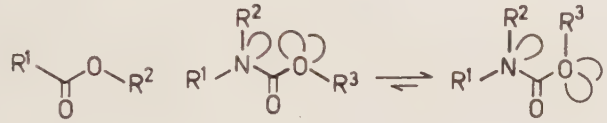
Die Aktivierungsenergie beträgt in acyclischen Derivaten wenige kcal/mol, doch zeigt sich ein bemerkenswerter Anstieg, wenn das N-Atom in zunehmend kleinerwerdende Ringsysteme eingebaut ist. So beträgt die Inversionsbarriere im Azetidin (248a) bereits $\Delta G^{\#}$ = 17.9 kcal/mol (74.9 kJ/mol) [690] und unterscheidet sich damit nur unwesentlich vom Aziridin ($\Delta G^{\#}$ = 17.23 kcal/mol (72.12 kJ/mol) [691]). Die hohe Energiebarriere wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die zum Erreichen des sp^2-ähnlichen Übergangszustandes erforderliche

Valenzwinkelaufweitung in Kleinringsystemen aus geometrischen Gründen nur schwer zu realisieren ist. Andererseits resultiert eine Abnahme der Inversionsbarriere, wenn Substituenten am Stickstoff durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar eine Abflachung der Pyramide bewirken und somit eine dem Übergangszustand ähnliche Konformation erreichen. Die Inversionsbarriere im N-Methoxycarbonylaziridin 451 ($\Delta G_c^{\#}$ = 7.6 kcal/mol (31.8 kJ/mol) [692]) macht deutlich, daß dieser Mechanismus selbst bei starken Abweichungen von der sp^2-Hybridisierung äußerst wirksam ist. Mit wachsender Ringgröße sind sinkende Aktivierungsenergien für die Inversion am Stickstoff zu erwarten, da das Elektronenpaar immer mehr p-Charakter annimmt und somit der konjugativen Wechselwirkung mit dem Methoxycarbonylfragment zunehmend besser zur Verfügung steht [604]. Aus den genannten Gründen ist die Möglichkeit, daß die für 49, 248c, 374 und 392 ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien auf N-Inversionsprozesse zurückzuführen sind, auszuschließen.

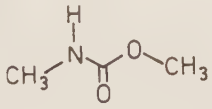
7.3.3 Rotation um die O-CO - Bindung

Carbonsäureester nehmen im allgemeinen bevorzugt die Z-Konformation ein [693,694], Ameisensäureester stellen eher die Ausnahme dar [695]. An Hand von Dipolmomentmessungen und IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird für O-alkylsubstituierte Carbamate ein Gleichgewicht zwischen Z- und E-Form angenommen, in der das E-Isomere geringfügig überwiegt [693]. Als Ursache der Gleichgewichtsverteilung wird die Elektronenpaarabstoßung zwischen den N- und Alkyl-O-'lone-pairs' (sogenannter "Rabbit Ear"-Effekt) im Z-Konformer gesehen. Carbamate mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten dirigieren das Gleichgewicht in Richtung Z-Isome

das im Fall R^3 = Aryl auch tatsächlich eindeutig nachgewiesen werden konnte [694].



Die erst bei ca. -100°C einsetzende Verbreiterung der Methoxyresonanz im ^{1}H-NMR-Spektrum von 483 wird als Hinweis auf die sehr niedrige Aktivierungsenergie für die Rotation um die O-CO - Bindung gewertet [693]. Die ungewöhnlich hohen Beträge in einigen N-(2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl)nortropanen (E_a = 56.9 kJ/mol) wurde ursprünglich ebenfalls auf dieses Phänomen zurückgeführt [697], doch muß die Interpretation auf Grund neuerer Untersuchungen angezweifelt werden [698].

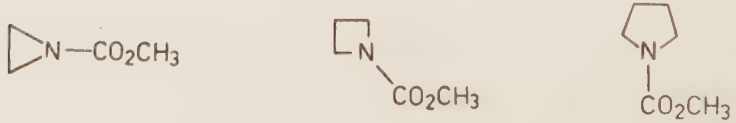


483

7.3.4 Rotation um die N-CO - Bindung

Die Bestimmung der Rotationsbarrieren um N-CO - Bindungen war schon recht früh Domäne der dynamischen NMR-Spektroskopie [699,700]. Am inzwischen klassischen Beispiel des Dimethylformamids, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum bei niedrigen Tem-

peraturen zwei nicht äquivalente Methylgruppen aufweist, wurde das Phänomen der Rotation um partielle Doppelbindungen intensiv untersucht [701]. Ähnliche Effekte konnten auch bei einigen Carbamaten beobachtet werden [683,686,692,702,703,704,705,706,707,708,709,710,711]. Die NMR-spektroskopisch bestimmten Rotationsbarrieren sind mit denen der Carbonsäureamide annähernd vergleichbar. Sie bewegen sich in einem mehr oder weniger weiten Bereich um 16 kcal/mol (70 kJ/mol). Dabei spielt die Verfügbarkeit des einsamen Elektronenpaars am Stickstoffatom für konjugative Wechselwirkungen mit der Carbonylfunktion eine entscheidende Rolle. So wird in der Reihe der cyclischen Carbamate 451, 248c, 484 ein Ansteigen der Rotationsbarriere gefunden [604]. Offensichtlich profitier die Stabilisierung des Grundzustandes von der Winkelaufweitun am N-Atom und der damit zunehmend begünstigten Hybridisierung änderung in Richtung sp^2.



451 248c 484

Im Zusammenhang mit Kapitel III.7.3.2 ist interessant, daß der gleiche Effekt, der die Inversion am Ring-Stickstoffatom erleichtert, die Rotation um die N-CO - Bindung erschwert.

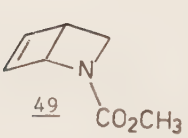
7.4 Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich der in Kapitel III.7.2.1 - III.7.2.4 vorstellten experimentellen Ergebnisse mit den typischen Erwartungswerten für Aktivierungenergien der verschiedenen, in Frage kommenden dynamischen Prozesse, legt den Schluß nahe, daß das in den ^{13}C-NMR-Spektren der Azetidinderivate 49, 248c, 374 und 392 beobachtete Temperaturphänomen auf gehinderte Rotation um die N-CO - Bindung zurückzuführen ist.

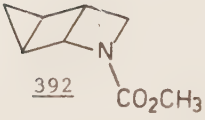
Ringinversionen im heterocyclischen und carbocyclischen Cyclobutansystem wie auch Inversion am Stickstoffatom erfordern in der hier interessierenden Substanzklasse, wie gezeigt werden konnte, sehr viel kleinere Aktivierungsenergien [604,687,688,692]. Dies trifft auch für die Rotation um die O-CO - Bindung zu. Der einzige, annähernd mit den von uns ermittelten freien Aktivierungsenthalpien vergleichbare Wert, der auf einen derartigen Prozeß zurückgeführt wurde [697], mußte korrigiert werden [698].

Dagegen ordnen sich die experimentellen Daten gut in die literaturbekannter Ergebnisse für gehinderte Rotationen um die N-CO - Bindung ein. Auch die Tatsache, daß hauptsächlich die Signale der α-N-ständigen Kohlenstoffatome vom Austauschprozeß betroffen sind, läßt sich auf einen derartigen innermolekularen Bewegungsvorgang zurückführen.

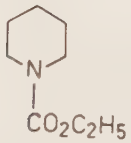
T_c, $\delta\nu_c$ und $\Delta G_c^{\#}$ für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen sind in Tabelle 43 angegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten der offenkettigen Stammmverbindung 485 und die der cyclischen Carbamate 448 und 486 ebenfalls aufgeführt.



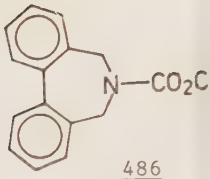
49



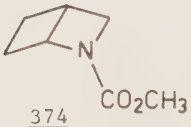
392



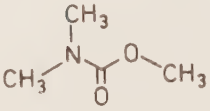
448



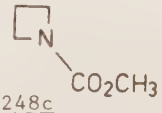
486



374



485



248c

	T_c (K)	$\delta\nu$ (Hz)	$\Delta G_c^{\#}$ (kJ/mol)	Lit.
248c	274	18.2	58.4	*)
49	291	13.8	63.9; 63.4	*)
	297	19.3		
374	297	13.1	65.5; 65.0	*)
	307	23.6		
392	304	12.1	67.5; 66.5	*)
485	299	14	64.6	686
448	270 (?)	5	60.7	683
486	289,3		66.1 **)	704

*) diese Arbeit
**) bezogen auf 270 K

Tabelle 43

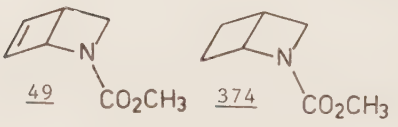
Dort, wo unterschiedliche Gleichgewichtspopulationen vorliegen (49, 374 und 392), sind zwei $\Delta G_c^{\#}$-Werte angegeben. Sie beziehen sich auf die "Hin-" und "Rückisomerisierung", ihre Differenz gibt den Unterschied in der freien Enthalpie, ΔG^0, zwischen den Rotameren an. Lassen sich zwei ^{13}C-Re-

sonanzen auswerten (C-1 und C-3 in 49 und 374), so stellt $\Delta G_c^{\#}$ in Tabelle 43 jeweils den Mittelwert dar. Die Abweichung beträgt dann 0.25 kJ/mol (49) bzw, 0.35 kJ/mol (374) (vergl. auch Tabelle 40 und 41).

Wie aus Tabelle 43 ersichtlich, sind die Rotationsbarrieren monocyclischer Carbamate kleiner als beim offenkettigen Urethan. Dieser Effekt kann auf die Abstoßung der Methoxycarbonylgruppe durch die benachbarten (äquatorialen) Ringprotonen und der damit verbundenen Destabilisierung des Grundzustandes zurückgeführt werden. Dies steht in Einklang mit dem von F.JOHNSON für Sechsringe entwickelten Allylspannungskonzept (hier: $A_{1,3}$-Spannung) [712]. Mit zunehmender Ringgröße sollten sich auch sterische Rotationshinderungen auswirken, so daß für das Azepin 486 bereits wieder die "normale" Rotationsbarriere von 66.1 kJ/mol gemessen wird [704].

In der gleichen Größenordnung bewegen sich die freien Rotationsenthalpien der Verbindungen 49, 374 und 392. Hier sollten die anellierten Ringe das Azetidingerüst in eine mehr oder weniger planare Form zwingen, was mit einer Winkelaufweitung am N-Atom einhergeht und somit eine bessere konjugative Wechselwirkung mit der Methoxycarbonylgruppe gestattet. Der Trend der Rotationsbarriere innerhalb der Verbindungen 49, 374 und 392 kann mit der zunehmenden sterischen Hinderung durch das Wasserstoffatom am β-ständigen Kohlenstoff (C-6 in 49 und 374, C-4 in 392) erklärt werden. Tatsächlich erscheint dieses Proton im ^{1}H-NMR-Spektrum der entsprechenden Verbindungen linienverbreitert.

IV. ZUSAMMENFASSUNG



49 374

221 : R = H
222 : R = CH_3
223 : R = i-Pr

1) Die 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-ene 49, 221 - 223 wurden nach literaturbekannten Verfahren dargestellt. Dabei gelang es, die Synthesevorschriften dahingehend zu modifizieren, daß z.T. bessere Ausbeuten erzielt bzw. vereinfachte Aufarbeitungsmethoden angewendet werden konnten. Die so zugänglichen Bicyclen wurden erstmals ^{13}C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

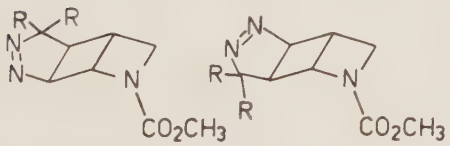
2) Die Verbindungen 49, 221 - 223 waren Gegenstand semiempirischer MO-Rechnungen. Dazu fanden die Programme CNDO/2, MINDO/3, MNDO, STO/3G und HAM/3 Anwendung. Die Ergebnisse machen deutlich, daß das $\pi_{C=C}$ -Gruppenorbital über mehrere MO's verteilt vorliegt. Das Ausmaß der Delokalisierung wird von MNDO (49, 221 - 223) und HAM/3 (49) am geringsten angegeben. In diesen Näherungsverfahren ist die Polarisierung der Molekülorbitale mit signifikantem $\pi_{C=C}$ - Anteil schwach ausgeprägt, wobei C-6 den größeren Koeffizienten aufweist. In $\pi^*_{C=C}$ - Typ - Molekülorbitalen trifft dies auf C-5 zu.

3) Von 49 und 223 wurden PE-Spektren gemessen. Als Interpretationshilfe wurde das bislang unbekannte Dihydroderivat von 49 erstmalig dargestellt und ebenfalls PE-spektroskopisch vermessen. Die Resultate sprechen für die Orbitalsequenz $IP(n_N) < IP(n_O) < IP(\pi_{C=C}) < IP(\pi_{OO})$ in 49. Das gleiche Ergebnis wird von HAM/3 vorhergesagt. Für 223 wird die Reihenfolge $IP(n_N) < IP(\pi_{C=C})$

< IP(n_o) vorgeschlagen, wie sie von MNDO favorisiert wird.

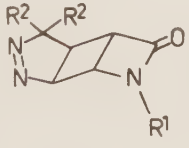
4) Mit Blick auf die Koordinationssphäre der olefinischen C-Atome, die modernen Vorstellungen entsprechend die Stereospezifität der Cycloaddition an Cyclobutenen entscheidend beeinflußt, wurden die Programme MNDO und MINDO/3 zu Geometrieoptimierungen an 49 und 221 - 223 genutzt. Es konnte gezeigt werden, daß die Kohlenstoffatome C-5 und C-6 in den genannten Verbindungen geringfügig pyramidalisiert vorliegen, und zwar in Richtung exo-ständiger H-Atome gemäß MNDO bzw. exo-5-H und endo-6-H gemäß MINDO/3. Die Ergebnisse können auf der Basis von π-σ - Wechselwirkungen interpretiert werden.

5) Die Addition von Diazoalkanen an 49 führt zu den tricyclischen 1-Pyrazolinen vom Typ 224a und 224b (R = CH_3, Phenyl; R,R = Fluorenyliden). Reaktivität und Regioselektivität der Cycloaddition entsprechen den an Hand von Grenzorbitalbetrachtungen gewonnenen Vorstellungen. Demnach handelt es sich um eine HOMO-Dipol-kontrollierte Reaktion. Die Regioisomeren ließen sich trennen und ^1H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch unterscheiden.

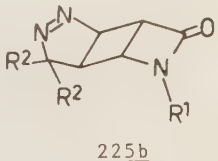


224a

224b



225a
227a

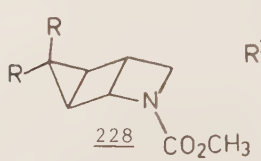


225b
227b

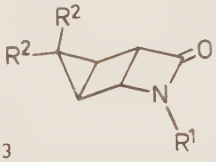
6) Die Cycloaddition von Diazoalkanen an 221 und 223 ergibt gleichfalls die entsprechenden 1-Pyrazoline 225 (a, b : R^2 = Ph) und 227 (a : R^2 = CH_3, Ph; a, b : R^2 = Fluorenyliden). Die Reaktion ist MO-theoretischen Betrachtungen zufolge ebenfalls HOMO-Dipol-kontrolliert. Das im Experiment zu beobachtende Übergewicht der Regioisomeren 225a bzw. 227a wird von den angewendeten Näherungsverfahren richtig vorhergesagt. Das unterschiedliche Verhalten

innerhalb der Reihe 227 in Abhängigkeit von R^2 vermag auf dieser Grundlage nicht erklärt werden.

7) Die Aryl-substituierten 1-Pyrazoline sowohl aus der Azetidin- als auch aus der Lactam-Reihe lassen sich unter relativ milden Bedingungen thermisch in die Hausane vom Typ 228 (R = Ph, Fluorenyliden), 229 (R^2 = Ph) und 231 (R^2 = Ph, Fluorenyliden) überführen. An Hand von ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann die anti-Verknüpfung der Ringe bewiesen werden.



228



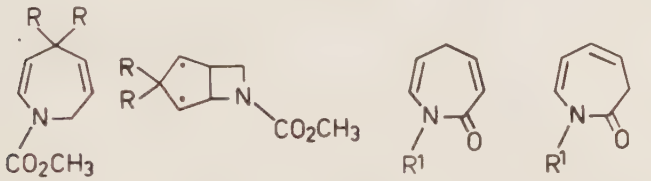
229
230
231

8) Die 2-Diazopropanaddukte erweisen sich unter den thermischen Bedingungen als vergleichsweise stabil. Hochtemperaturthermolyse von 381 in der Gasphase läßt das 2,5-Dihydro-1H-azepin 233 (R = CH_3) entstehen.

9) Bestrahlung der tricyclischen 1-Pyrazoline führt glatt zu den Hausanen 228 - 231. Weitere Produkte, wie sie in der Reihe der analogen Diazetidin-Derivate unter entsprechenden Bedingungen gefunden wurden, konnten nicht beobachtet werden. Als Ursache wird die verminderte Basizität des Azetidin-Stickstoffatoms im Vergleich zu denen der Diazetidinderivate angenommen.

10) Durch Palladiumacetat-katalysierte Umsetzung von 49 und 221 - 223 mit Diazomethan konnten die in 3-Position unsubstituierten 6-Azatricycloheptane 228 (R = H) und 229 - 231 (R^2 = H) zugänglich gemacht und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

11) Die tricyclischen Hausane 228 (R = H, CH_3, Ph) isomerisieren thermisch zu den 2,5-Dihydro-1H-azepinen 233. Die substituentenabhängige Reaktivität der Hausane legt einen Mechanismus über das Diradikal 471 nahe. Andererseits konnte durch Abfangversuche mit Furan ein konkurrierender konzertierter Reaktionsweg, ähnlich wie im analogen carbocyclischen System, wahrscheinlich gemacht werden.



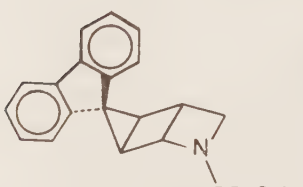
233 471 234 - 236 480, 481

12) Ein entsprechendes thermisches Verhalten weisen die Lactam-Hausane 229 - 231 (R^1 = H, CH_3, i-Pr; R^2 = H) auf. Sie ringerweitern in siedendem Xylol zu den 2,5-Dihydro-1H-azepinonen 234 - 236.

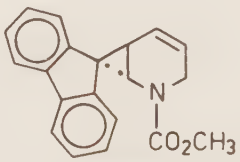
13) Unter drastischeren Thermolysebedingungen isomerisieren die Tricyclen 229 - 231 (R^2 = H) zu den offenbar thermodynamisch stabileren 2,3-Dihydro-1H-azepinonen 480 (R^1 = CH_3) und 481 (R^1 = i-Pr). Ihre Entstehung läßt sich durch 1,3-H-Verschiebung im primär gebildeten 2,5-Dihydroderivat erklären.

14) Die in 3-Position substituierten Hausane 229 (R^2 = Ph) und 231 (R^2 = CH_3, Ph, Fluorenyliden) ringerweitern unter vergleichbaren Bedingungen nicht. Hochtemperaturthermolyse dieser Tricyclen in Substanz führt zu komplexen Produktgemischen mit hohem Polymeranteil.

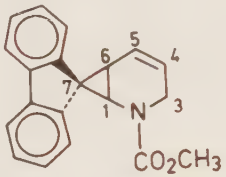
15) Eindeutig, wenn auch in eine zunächst unerwartete Richtung, verläuft die Thermolyse des fluorenylidensubstituierten Hausans 427. Als Produkt wird das 2-Azanorcarenderivat 473 isoliert. Für den Mechanismus wird



427



427d

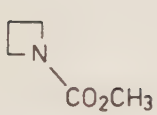


473

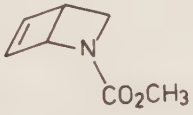
der Bruch einer der "seitlichen" Dreiringbindungen im ersten Reaktionsschritt angenommen, wobei dieser Prozeß von der radikalstabilisierenden Fähigkeit des Fluorenfragments begünstigt wird. Der Übergangszustand zum Diradikal 427d profitiert von der zusätzlichen Stabilisierung durch die Carbamatgruppierung. Damit wird die beobachtete Selektivität der Reaktion verständlich. Die im ^{1}H-NMR-Spektrum von 473 zutage tretenden weitverzweigten Kopplungswege konnten aufgeklärt werden.

16) Die NMR-Spektren der Azetidincarbamate zeichnen sich durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aus. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich dieser Effekt auf die gehinderte Rotation der Methoxycarbonylgruppe um die N-CO - Bindung zurückführen läßt. Nach der Koaleszenzpunktmethode wurden die freien Aktivierungsenthalpien für diesen Prozeß in den Carbamaten 248c, 49, 374 und 392 bestimmt. Dazu ließen sich die Resonanzen der α-N-ständigen Kohlenstoffatome im ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum zur Auswertung heranziehen. Die in den anellierten Azetidincarbamaten höhere Rotationsbarriere

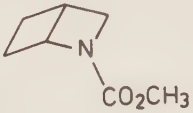
wird auf der Basis einer aus geometrischen Gründen erzwungenen Winkelaufweitung am Stickstoffatom erklärt, die zu optimierten Wechselwirkungen des Stickstoff-"lone-pairs" mit der Carbonylfunktion führt. Der Trend innerhalb der Verbindungen 49, 374 und 392 (ansteigende Rotationsbarriere) beruht auf der zunehmenden sterischen Wechselwirkung der Methoxycarbonylgruppe mit dem β-ständigen Wasserstoffatom an C-6 (49, 374) bzw. C-4 (392).



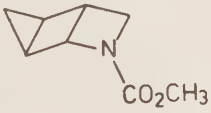
248c



49



374



392

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Schmelzpunkte

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Gerät des Typs SMD-20 der Firma BÜCHI, Flavil/Schweiz verwendet. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Kugelrohrdestillation

Die Kugelrohrdestillationen erfolgten unter Verwendung eines Gerätes des Typs GKR-50 der Firma BÜCHI, Flavil/Schweiz

HPLC

Hochdruckchromatographische Trennungen von Substanzgemischen wurden mittels einer Anlage bestehend aus
1. einer Pumpe des Typs M 6000 der Fa. WATERS, Eschborn/Ts.
2. eines Durchflußrefraktometers R 401 der Firma WATERS
3. eines Spectrophotometer LC-55 der Firma PERKIN-ELMER
Die Säulencharakteristik ist im jeweiligen Versuch (s. Kapitel IV.2) aufgeführt.

^{1}H-NMR-Spektren

60 MHz-^{1}H-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer EM 360 A der Fa. VARIAN, Darmstadt, aufgenommen.

Zur Aufnahme der 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektren gelangte ein Gerät des Typs WP 80 CW der Fa. BRUKER-Physics, Karlsruhe, zur Anwendung.

100 MHz-^{1}H-NMR-Spektren wurden unter Verwendung des XL 100-NMR-Spektrometers der Fa. VARIAN, Darmstadt, aufgenommen.

Alle ^{1}H-NMR-Spektren sind in der δ-Skala angegeben und beziehen sich auf TMS als Standard (δ(TMS) = 0 ppm).

^{13}C-NMR-Spektren

25,2 MHz-^{13}C-NMR-Spektren wurden ebenfalls am XL 100 -NMR-Spektrometer gemessen. Auch hier ist die δ-Skala gegen TMS standardisiert.

Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Massenspektrometer MAT CH-5 von VARIAN, Bremen. Dabei wurden folgende Meßbedingungen eingehalten:

Energie:	70 eV
Emission:	100 µA
Quellentemperatur:	250°C

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf den Geräten Acculab 4 der Fa. BECKMANN, München , sowie auf dem Prismenspektrometer Modell 710 B der Fa. PERKIN-ELMER, Überlingen, gemessen.

UV-Spektren

Zur Aufnahme von UV-Spektren wurde das Spektrometer M4 Q III der Fa. CARL ZEISS, Oberkochen/Württ., benutzt.

PE-Spektren

Die PE-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma LEYBOLD-HERAEUS, Köln, Modell UPG 200, aufgenommen.

SCF-Rechnungen

Quantenmechanische Berechnungen wurden an den Rechenanlagen der Universität Düsseldorf, Rechenzentrum, durchgeführt. Dabei kam die Computer des Typs DVA TELEFUNKEN TR 440 und SIEMENS 7.760 zum Einsatz.

Für Filtrationen über Kieselgel wurde die Spezifikation MN Kieselgel 60 (70 - 220 mesh) der Firma MACHERY-NAGEL, Düren, verwendet.

Den Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf danke ich für das kollegiale Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Dr. G.Falsone für die Aufnahme der Massenspektren,
Herrn Dr. H. Haddad für die Aufnahme der 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektren,
Frau K.Linssen für die Mitarbeit bei einigen Versuchen im Rahmen der Thermolyseexperimente mit 6-Azatricyclo-$(3.2.0.0^{2,4})$heptan-7-onen,
Herrn Dr. B.Mayer für die Aufnahme der PE-Spektren sowie für seine Ratschläge bei der Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen,
Frau I.Menzel für die Aufnahme der UV- und IR-Spektren,
Herrn A.Steigel für die Aufnahme der 100 MHz ^{1}H-NMR- und 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren.

2. Versuche

Versuch 1

Darstellung von N-Methoxycarbonyl-1,2-dihydropyridin (240) (in Anlehnung an Lit. [260])

Eine Suspension aus 20,0 g (0,53 mol) Natriumborhydrid, 39,6 g (0,50 mol) absol. Pyridin und 200 ml absol. Methanol wird auf ca. -65°C abgekühlt (Aceton/Trockeneis-Slush). Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 47,3 g (0,50 mol) Chlorameisensäuremethylester in 70 ml absol. Ether zugetropft. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift sollte dabei die Zutropfgeschwindigkeit so gewählt werden, daß dabei die Temperatur im Reaktionskolben bei ca. -65°C (±2°C) gehalten werden kann (Wählt man zu tiefe Temperaturen (≤ -70°C) in der Vorlage, dann kann es mitunter vorkommen, daß die exotherme Reaktion schlecht oder überhaupt nicht anspringt und dann mit zeitlicher Verzögerung außer Kontrolle gerät.). Nach beendetem Zutropfen läßt man weitere 1,5 h im genannten Temperaturbereich rühren und läßt anschließend allmählich auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird in 600 ml Wasser gegossen und zweimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gründlich (!) mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur ≤ 40°C) verbleiben ca. 55 g (≃ 79%) N-Methoxycarbonyl-1,2-dihydropyridin (240) als blaßgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute : 55,0 g (79%) (Lit. [260]: 65%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 6,73 (bd, J = 7,5 Hz; 1H, 2-H), 6,03 - 5,00 (m; 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 4,37 (dd, J = 3,5 Hz, J = 2,0 Hz; 2H, 6-H), 3,77 (s; 3H, OCH_3)

Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung zur Bestrahlung verwendet.

Versuch 2

Darstellung von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en (49) (in Anlehnung an Lit. [260,261])

Eine 5-proz. Lösung des in Versuch 1 dargestellten Rohproduktes in absol. Aceton wird unter N_2-Atmosphäre in einem Bestrahlungsgefäß mit wassergekühltem Durantauchschacht (Abb. 84 [713]) bestrahlt. Der äußere Kühlmantel wird mit einer Kühlflüssigkeit von -30°C beschickt. Der Reaktionsverlauf läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Nach ca. 30 h ist die Umsetzung beendet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen (Badtemperatur ≤ 40°C). Das verbleibende rotbraune Öl wird über eine 5 cm - Vigreux-Kolonne destilliert.

Sdp.: 34°C/0,05 Torr (farblose Flüssigkeit)
Ausbeute: 12,8 g (23%)

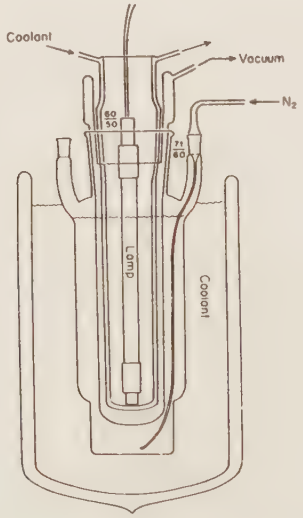


Abb. 84 : Bestrahlungsapparatur nach Lit. [713].

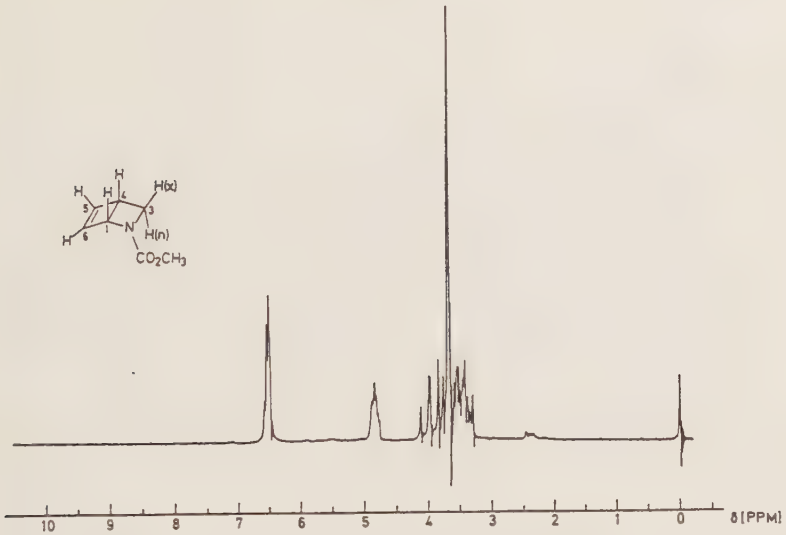


Abb. 85 : 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 49 ($CDCl_3$; 25°C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δ(ppm)) : δ = 6,53 (m; 2H, 5-H, 6-H), 4,85 (m; 1H, 1-H), 4,13 - 3,30 (m; 3H, 3-H, 4-H), 3,68 (s; 3H, OCH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.1.2

IR : s. Lit. [260]

Versuch 3

Darstellung von N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo(2.2.0)hexan (37

1,0 g (7,2 mmol) des bicyclischen Azetidins 49 werden in 50 ml absol. Essigester gelöst, mit 250 mg Pd/C versetzt und bei Normaldruck unter Rühren hydriert. Nach ca. 2,5 h ist die Wasserstoffaufnahme beendet (∿ 159 ml). Die festen Bestandteile werden abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende braungelbe Öl einer Kugelrohrdestillation (45°C/0,02 Torr) unterzogen.

Ausbeute (374) : 853 mg (6,04 mmol, 84%), farbloses Öl

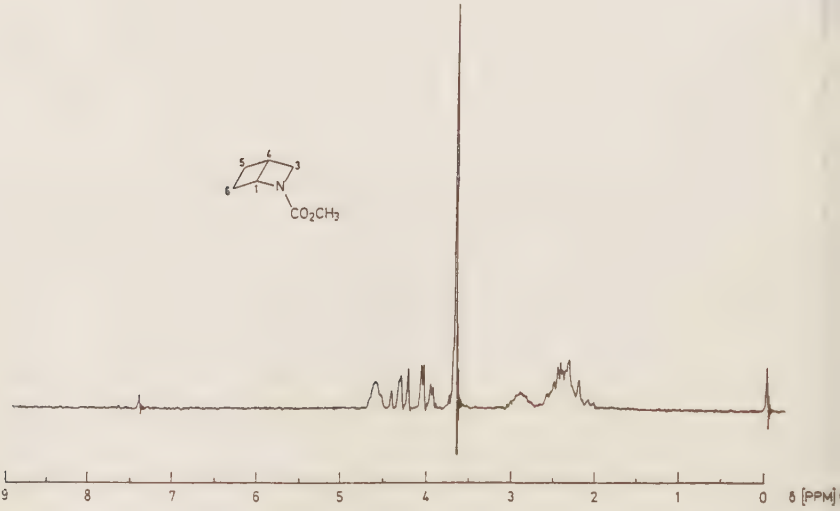


Abb. 86 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 374 in $CDCl_3$ (int. Stand. TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δ(ppm)) : δ = 4,61 (bt, J ≃ 5,0 Hz; 1H, 1-H), 4,32 (dd, J = 8,6 Hz, J = 6,9 Hz; 1H, 3-exo-H), 4,03 (dd, J = 8,6 Hz, J = 2,4 Hz; 1H, 3-endo-H), 3,70 (s; 3H, OCH_3), 2,91 (m; 1H, 4-H), 2,64 - 2,04 (m; 4H, 5-H, 6-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel

IR (Film; $\tilde{\nu}$(cm^{-1})) : $\tilde{\nu}$ = 2990, 2960, 2890 (C-H), 1715 (C=O), 1455, 1385

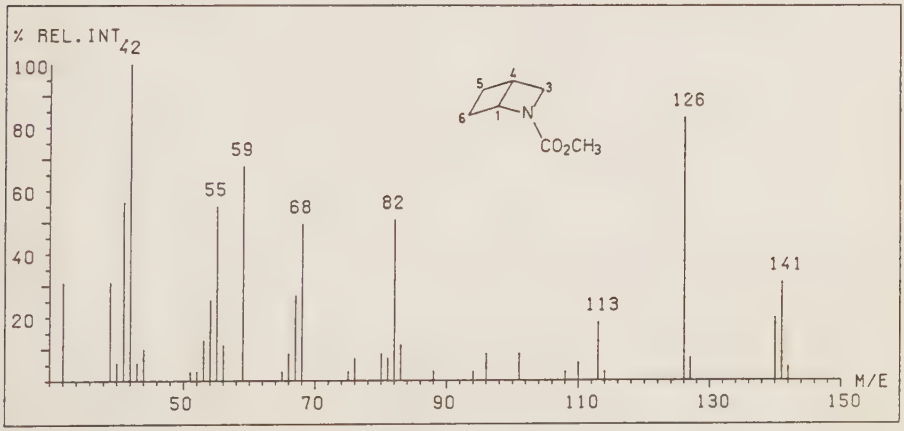


Abb. 87 : Massenspektrum (70 eV) von 374

MS (70 eV) : m/e = 141 (31%, M^+), 126 (82%, M^+ - CH_3), 82 (53%, M^+ - CO_2CH_3), 68 (50%), 59 (68%, $CO_2CH_3^+$), 42 (100%)

Versuch 4

Darstellung von N-Methoxycarbonyl-azetidin (248c)

3,0 g (52,5 mmol) Azetidin [714], 5,1 g (54,0 mmol) Chlorameisensäuremethylester und 21,2 g (210 mmol) absol. Triethylamin werden in 400 ml absol. Benzol gelöst. Man läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert die ungelösten Ammoniumsalze ab und engt das Filtrat am Rotationsverdampfer (Badtemperatur: 25°C) im Wasserstrahlvakuum ein. Die verbleibende Flüssigkeit wird über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Sdp. : 67°C/20 Torr
Ausbeute : 3,88 g (33,7 mmol, 59%)

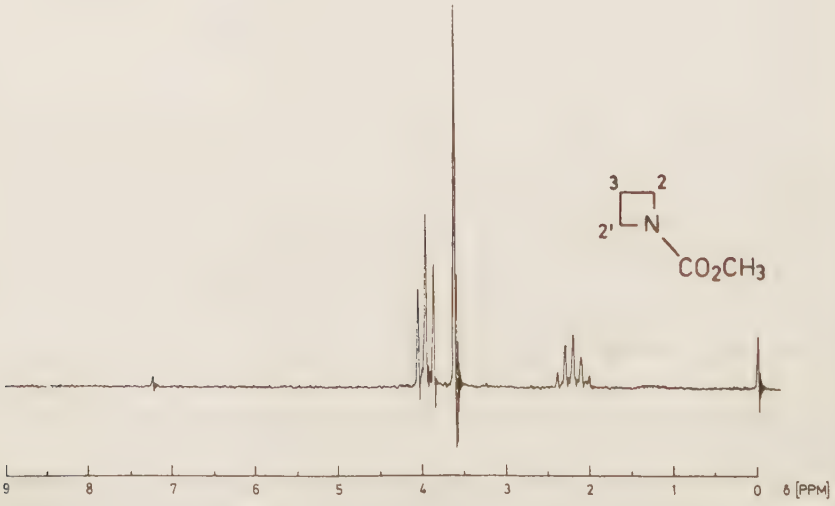


Abb. 88 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 248c ($CDCl_3$, 25°C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: δ = 2.21 ppm (quint, J = 7.5 Hz; 2H, 3-H)
	δ = 3.63 ppm (s; 3H, OCH_3)
	δ = 3.98 ppm (t, J = 7.5 Hz; 4H, 2-H, 2'-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.1.2
IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}])	: $\tilde{\nu}$ = 2950, 2880 (C-H), 1705 (C=O)
MS (70 eV)	: m/e = 115 (60%, M^+), 100 (29%, $M^+ - CH_3$), 84 (24%, $M^+ - OCH_3$), 59 (82%, $M^+ - CO_2CH_3$), 56 (100%, $C_3H_6N^+$)

Versuch 5

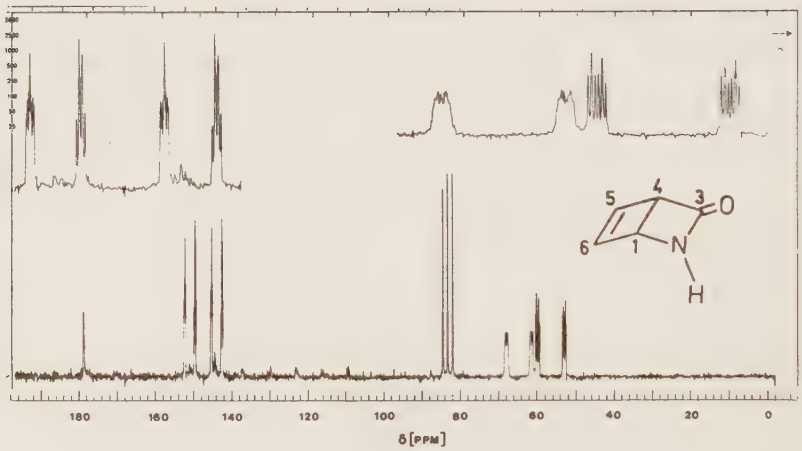
Darstellung von 2-Azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on (221) (in Anlehnung an Lit. [262])

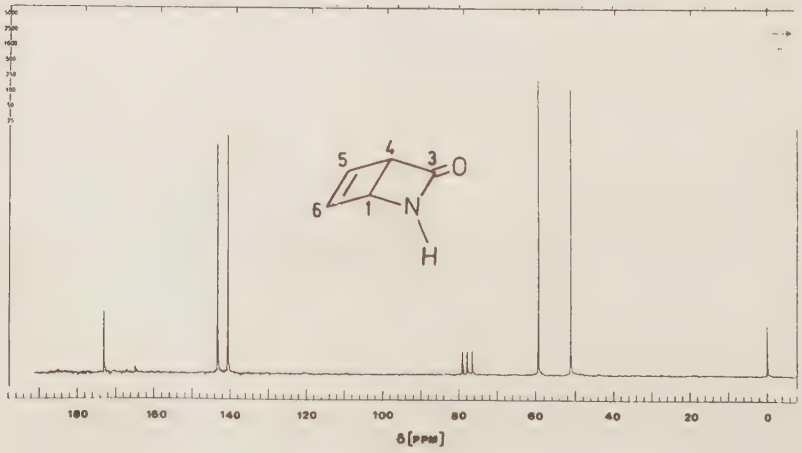
2,85 g (30,0 mmol) 2-Hydroxypyridin werden in 1,5 l absol. Methanol gelöst und unter den in Versuch 2 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Nach ca. 73 h ist die Umsetzung beendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum resultiert ein braungelber Kristallbrei, der in eine Sublimationsapparatur überführt wird. Bei 55°C/0,02 Torr sublimiert reines Photopyridon, während im Sumpf das (4+4)-Dimere zurückbleibt.

Ausbeute (221) : 0,65 g (6,83 mmol, 22%) (Lit.[262]: 15%)

Schmp. : 65°C (Lit.[262]: 65,5 - 66,5°C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Lit.[263]





Seite 260: Abb. 89 : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 221 (oben; $CDCl_3$; Teilspektren in 10-facher Dehnung) und breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 221 (unten; $CDCl_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.1.3

IR (KBr) : s. Lit. [263]

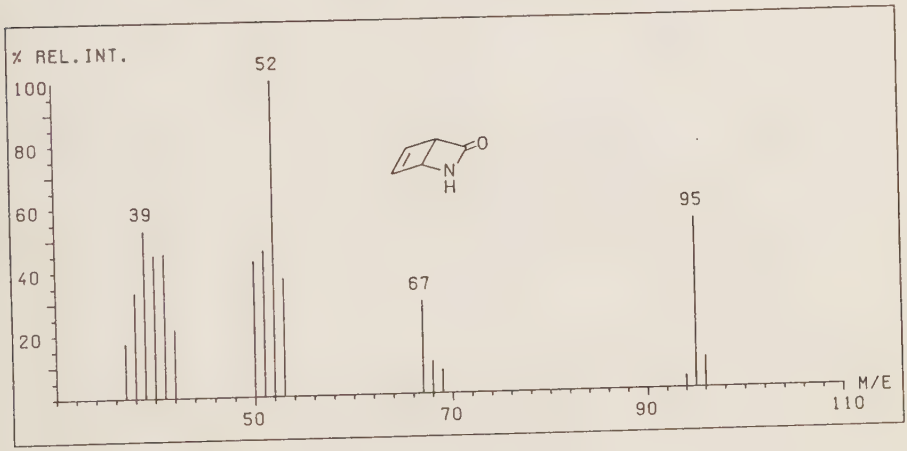


Abb. 90 : Massenspektrum (70 eV) von 221

MS (70 eV) : m/e = 95 (54%, M^+), 67 (29%, M^+ - CO), 52 (100%, $C_4H_4^+$)

Versuch 6

Darstellung von N-Methyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (222) (in Anlehnung an Lit. [262])

3,5 g (30,0 mmol) N-Methyl-2-pyridon werden in 1,5 l absol. Methanol gelöst und unter den in Versuch 2 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Die Umsetzung ist nach ca. 95 h beendet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer entfernt (Badtemperatur: 25°C). Das verbleibende Öl wird einer Kugelrohrdestillation unterzogen.

Ausbeute (222) : 0,56 g (5,13 mmol, 16%) (Lit. [262]: 11%), farbloses Öl

Sdp. : 30°C/0,1 Torr

^{1}H-NMR : s. Lit. [264]

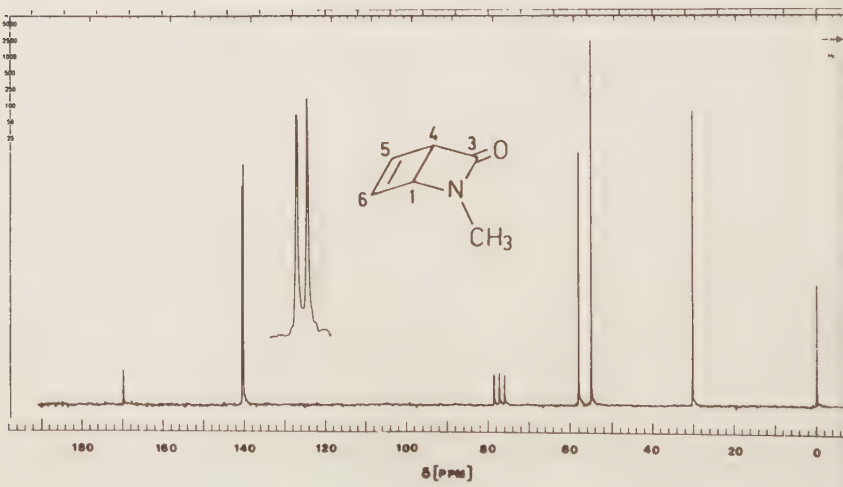


Abb. 91 : Breitbandentkoppeltes 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 222 ($CDCl_3$; Teilspektrum der olefinischen C-Atome in 10-facher Dehnung)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.1.3

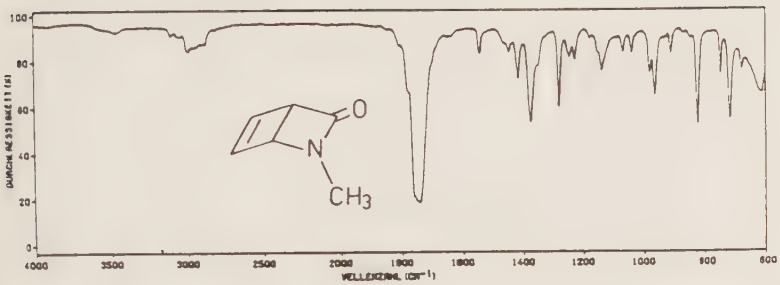


Abb. 92 : IR-Spektrum von 222 (Film)

IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3100, 3040 (olef. C-H), 2990, 2950, 2930, 2900 (C-H), 1750 (C=O), 1540 (C=C)

MS : s. Lit. [264]

Versuch 7

Darstellung von N-Isopropyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on (223) (in Anlehnung an Lit. [262])

4,10 g (30,0 mmol) N-Isopropyl-2-pyridon [715] werden in 1,5 l absol. Methanol unter den in Versuch 2 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Die Umsetzung ist nach 54 h beendet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer (Badtemperatur: 25°C) wird das verbleibende Öl einer Kugelrohrdestillation unterzogen (50°C/0,1 Torr).

Ausbeute (223) : 2,50 g (18,2 mmol, 61 %) (Lit. [262]: 75%)

Sdp. : Lit. [262]: 42°C/0,1 Torr

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.1.3

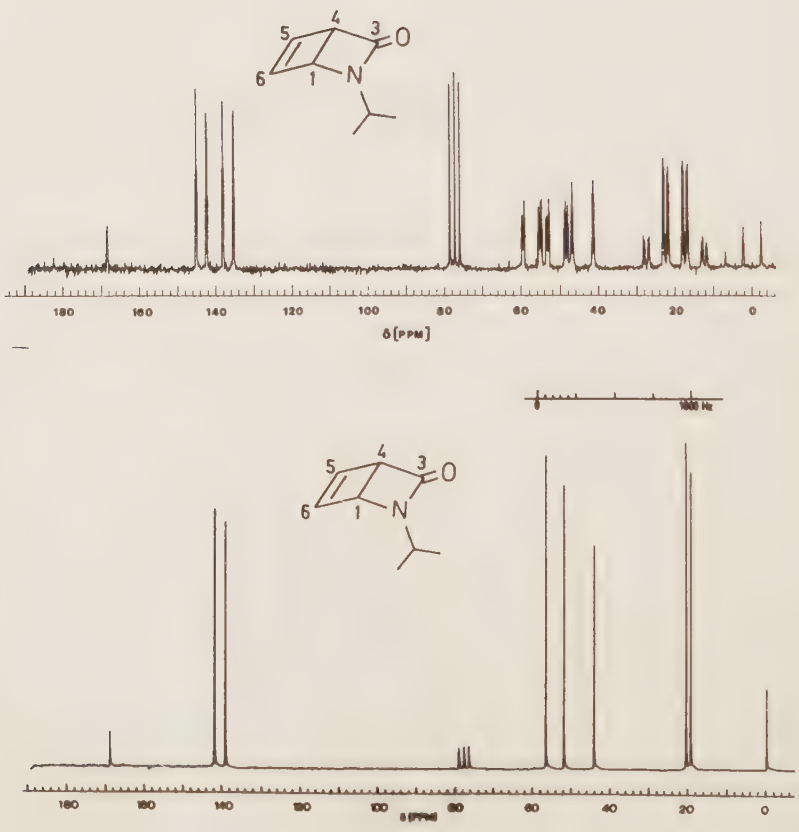


Abb. 93 : 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 223 ($CDCl_3$; oben: ^{1}H-gekoppelt; unten: breitbandentkoppelt)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.1.3

IR (Film; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 3100, 30040 (olef. C-H), 2970, 2930, 2870 (C-H), 1730 (C=O)

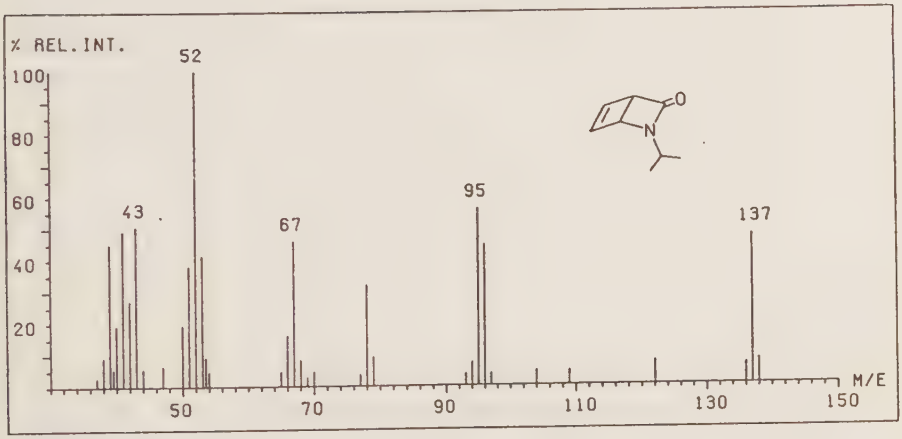


Abb. 94 : Massenspektrum (70 eV) von 223

MS (70 eV) : m/e = 137 (47%, M^+), 95 (56%, $M^+ - C_3H_6$), 78 (32%), 67 (46%), 52 (100%, $C_4H_4^+$)

Versuch 8

Versuch der Umsetzung von 49 mit Diazomethan 355

Aus 2,5 g (11,6 mmol) N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonsäureamid ('DIAZALD') wird nach Lit. [599] eine etherische Diazomethanlösung hergestellt. Diese Lösung wird bei -10°C unter

N_2-Atmosphäre und Lichtausschluß tropfenweise mit 0,80 g (5,75 mmol) 49 in 15 ml absol. Ether versetzt. Nach 24-stündigem stehenlassen bei 0°C wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die verbleibende Flüssigkeit erweist sich als unumgesetztes 49. Auch die inverse Zutropffolge, ein 5-tägiges stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur sowie der Einsatz eines 5-fachen Überschusses an Diazomethan (aus 8,62 g (40,2 mmol) 'DIAZALD') lassen kein Addukt entstehen.

Versuch 9

Umsetzung von 49 mit Dimethyldiazomethan (356) zu 7,7-Dimethyl-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-8-en-3-carbonsäuremethylester (380) und 9,9-Dimethyl-3,7,8-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)-non-7-en-3-carbonsäuremethylester (381)

Aus 2,50 g (34,7 mmol) Acetonhydrazon [601], 8,00 g rotem Qecksilberoxid, 20 ml absol. Ether und 1 ml einer 3m KOH/EtOH-Lösung wird nach Lit. [716] Diazopropan hergestellt. Die etherische Lösung läßt man dabei in eine auf -78°C gekühlte Vorlage, die 800 mg (5,75 mmol) 49 in 20 ml absol. Ether enthält, destillieren. Man entfernt die Kühlung und läßt das Reaktionsgemisch allmählich unter Rühren erwärmen. Bei ca. -20 - -15°C entfärbt sich die Reaktionslösung innerhalb weniger Sekunden, gleichzeitig fällt ein weißer, kristalliner Feststoff aus. Nahc erreichen der Raumtemperatur läßt man weitere 30 min rühren. Der Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Ether/Pentan (1:1) gewaschen. Es handelt sich um das Addukt 380. Das Filtrat wird auf 8 ml eingeengt, mit 4 ml Pentan versetzt und 24 h im Kühlschrank (-20°C) aufbewahrt. Anschließend werden die zusätzlich ausgefallenen, geringen Mengen 380 abfiltriert, mit wenig Ether/Pentan (1:1) gewaschen,

und mit der ersten Fraktion vereinigt. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und das verbleibende Öl einer Kugelrohrdestillation (90 - 100°C/0,02 Torr) unterzogen. 378 fällt als farbloses Öl, das sich an der Luft schnell gelb färbt, an.

7,7-Dimethyl-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-8-en-3-carbonsäuremethylester (380)

Ausbeute (380)	: 354 mg (1,73 mmol, 29%)
Schmp.	: 132 - 133°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel IV.1.2
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel IV.1.2
IR (KBr, $\tilde{\nu}$(cm^{-1}))	: $\tilde{\nu}$ = 3000, 2965, 2955, 2880 (C-H), 1700 (C=O), 1535 (N=N)

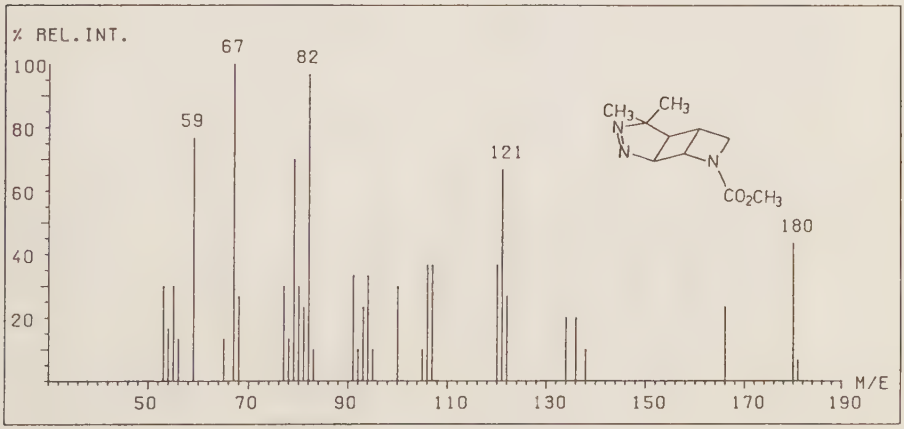


Abb. 95 : Massenspektrum (70 eV) von 380

MS (70 eV)	: m/e = 181 (7%, $M^+ - N_2$), 180 (43%, $M^+ - N_2 - H$), 122 (67%), 67 (100%)
UV (CH_3CN)	: λ_{max} = 329 nm (lg ε = 2,41)

9,9-Dimethyl-3,7,8-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3-carbonsäuremethylester (381)

Ausbeute (381) : 342 mg (1,65 mmol, 28%)

Sdp. : 90 - 100°C/0,02 Torr (Kugelrohrdestillation)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel IV.1.2

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel IV.1.2

IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 2960, 2880 (C-H), 1700 (C=O), 1540 (N=N)

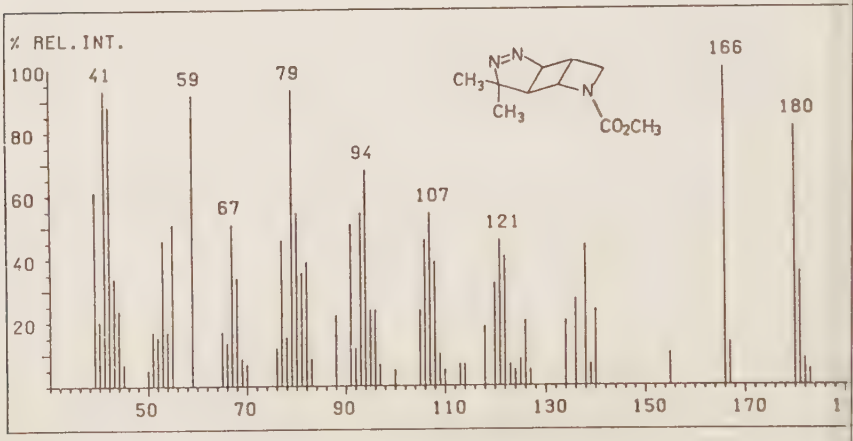


Abb. 96 : Massenspektrum (70 eV) von 381

MS (70 eV) : m/e = 181 (36%, $M^+ - N_2$), 180 (80%, $M^+ - N_2 - H$), 166 (100%), 79 (93%), 59 (91%)

UV (CH_3CN) : λ_{max} = 331 nm (lg ε = 2.46)

$C_{10}H_{15}N_3O_2$ (209.25)	Ber.	C 57.40	H 7.23	N 20.08
	Gef.	C 57.24	H 7.18	N 19.74

Versuch 10

Umsetzung von 49 mit Diphenyldiazomethan (357) zu 7,7-Diphenyl-3,8,9-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-8-en-3-carbonsäuremethylester (382) und 9,9-Diphenyl-3,7,8-triazatricyclo-[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3-carbonsäuremethylester (383)

0,80 g (5,75 mmol) 49 und 1,13 g (5,82 mmol) Diphenyldiazomethan [717] werden in 10 ml absol. Toluol unter Lichtausschluß 11 h auf 80°C erhitzt. Mit dem Verschwinden der tiefroten Farbe fällt ein weißer Feststoff aus. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf ca. 0°C abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Es resultieren die Isomeren 382 und 383 im Verhältnis 3:2.

Ausbeute (382 + 383) : 1,51 g (4,53 mmol, 79%)

Die Trennung der Isomeren erfolgt hochdruckchromatographisch (Säule: Länge 25 cm, i.D. 8 mm; Säulenfüllung: RP 8, 5 - 20 µm; Hersteller: Fa. Knaur, Bad Homburg; Eluent: Methanol/Wasser 7,5 : 2,5)

7,7-Diphenyl-3,8,9-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-8-en-3-carbonsäuremethylester (382)

Schmp.	: 135°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.4.1.2
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.4.1.2
IR (KBr, $\tilde{\nu}$[cm^{-1}])	: $\tilde{\nu}$ = 3050, 3010, 2970, 2955, 2885 (C-H), 1700 (C=O), 1595 (C=C), 1535 (N=N)

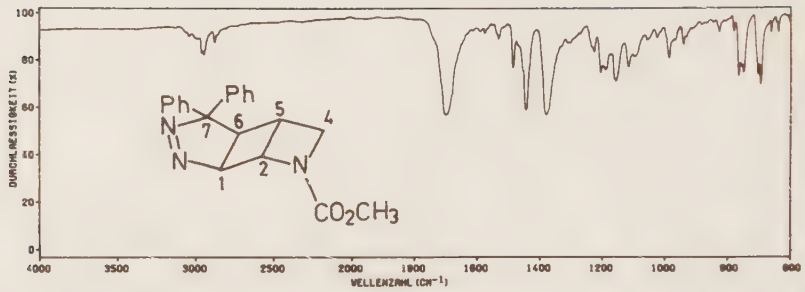


Abb. 97 : IR-Spektrum von 382 (KBr)

MS (70 eV) : m/e = 305 (21%, $M^+ - N_2$), 304 (79%, $M^+ - N_2 - H$), 290 (33%, $M^+ - N_2 - CH_3$), 180 (100%), 138 (35%)

UV (CH_3CN) : λ_{max} = 335 nm (lg ε = 2.39)

9,9-Diphenyl-3,7,8-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-7-en-3-carbonsäuremethylester (383)

Schmp. : 149 - 152°C (Zers.)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.1.2

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.1.2

IR (KBr; $\tilde{\nu}$(cm^{-1})) : $\tilde{\nu}$ = 3060, 3020, 3000, 2970, 2945, 2890 (C-H), 1688 (C=O), 1595 (C=C), 1540 (N=N)

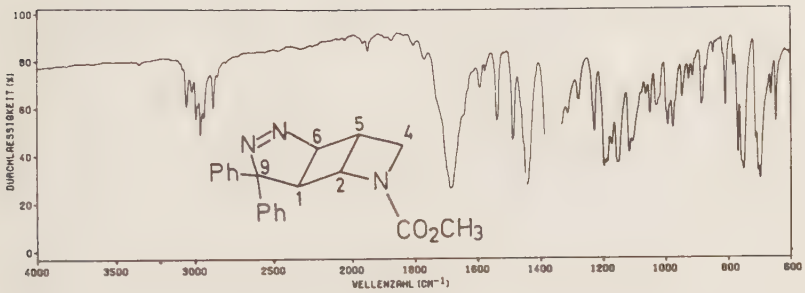


Abb. 98 : IR-Spektrum von 383 (KBr)

MS (70 eV) : m/e = 305 (27%, $M^+ - N_2$), 304 (85%, $M^+ - N_2 - H$), 290 (44%, $M^+ - N_2 - CH_3$), 180 (100%), 138 (40%)

UV ($CHCl_3$) : λ_{max} = 333 nm (lg ε = 2.49)

$C_{20}H_{19}N_3O_2$ (333.39) Ber. C 72.05 H 5.74 N 12.60
Gef. C 72.68 H 5.80 N 12.70

Versuch 11

Umsetzung von 49 mit 9-Diazofluoren (358) zu 7-Fluorenyliden-3,8,9-triazatricylo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-8-en-3-carbonsäuremethylester (384) und 9-Fluorenyliden-3,7,8-triazatricylo(4.3.0.$0^{2,5}$)-non-7-en-3-carbonsäuremethylester (385)

0,80 g (5,75 mmol) 49 und 1,11 g (5,80 mmol) 9-Diazofluoren [718] werden in 7 ml absol. Ether unter Lichtausschluß 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der

amorphe, weiße Niederschlag abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Er besteht aus einem 2:1 - Gemisch von 384 und 385.

Ausbeute (384 + 385) : 1,36 g (4,12 mmol, 72%)

Die Trennung der Isomeren erfolgt hochdruckchromatographisch (Säulencharakteristik s. Versuch 10; Eluent: Methanol/Wasser 8 : 2)

7-Fluorenyliden-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-8-en-3-carbonsäuremethylester (384)

Schmp. : 131 - 132°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.1.4

^{13}C-NMR ($CDCl_3$; 65°C; δ(ppm)) : δ = 33.8 (d; C-5), 45.8 (d; C-6), 52.3 (q; OCH_3), 55.8 (t; C-4), 63.7 (d; C-2), 97.3 (d; C-1), 104.2 (s; C-7), 120.0, 120.6, 122.8, 126.1, 127.2, 128.1, 129.2 (d; Phenyl C, o-, m-, p-C), 139.5 140.9, 142.5, 144.9 (s; Phenyl-C, ipso-C), 155.6 (s; C=O)

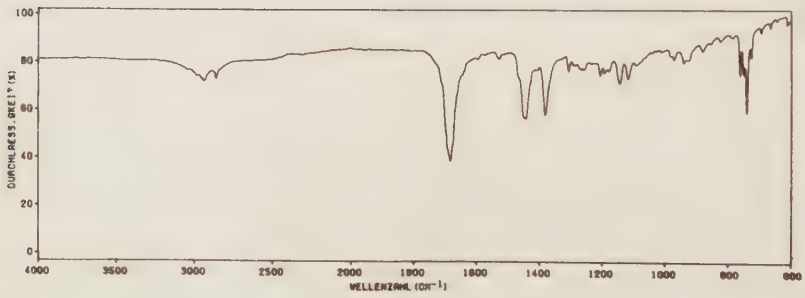


Abb. 99 : IR-Spektrum von 384 (KBr)

IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 2940, 2870 (C-H), 1687 (C=O), 1595 (C=C), 1530 (N=N)

MS (70 eV) : m/e = 303 (22%, $M^+ - N_2$), 165 (100%)

UV ($CHCl_3$) : λ = 346 nm (sh; lg ε = 2.01)
λ = 330 nm (sh; lg ε = 2.34)

9-Fluorenyliden-3,7,8-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3-carbonsäuremethylester (385)

Schmp. : 96 - 97°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.1.4

^{13}C-NMR ($CDCl_3$; 65°C, δ[ppm]) : δ = 36.3 (d; C-5), 44.6 (d; C-1), 52.0 (q; OCH_3), 53.8 (t; C-4), 65.1 (d; C-2), 95.6 (d; C-6), 104.1 (s; C-9), 123.0, 125.8 (d; Phenyl-C, o-, m-, p-C), 139.9, 140.4 (s; Phenyl-C, ipso-C), 155.2 (s; C=O)

IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 2940, 2870 (C-H), 1690 (C=O), 1600 (C=C), 1530 (N=N)

MS (70 eV) : m/e = 303 (65%, $M^+ - N_2$), 178 (100%)

UV ($CHCl_3$) : λ = 326 nm (sh; lg ε = 2.20)

$C_{20}H_{17}N_3O_2$ (333.38)	Ber.	C 72.49	H 5.17	N 12.68
	Gef.	C 72.38	H 5.34	N 12.68

Versuch 12, 13, 14

Versuch der Umsetzung von 221, 222 und 223 mit Diazomethan (355)

Jeweils 5,75 mmol 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (221), N-Methyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (222) und N-Isopropyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (223) werden mit etherischen Lösungen von überschüssigem Diazomethan analog den in Versuch 8 beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. In allen Fällen konnte lediglich das Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden.

Versuch 15

Umsetzung von 223 mit 2-Diazopropan (356) zu (1α,2β,5β,6α)-7,7-Dimethyl-3-isopropyl-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)-non-8-en-4-on (386)

1,22 g (8,90 mmol) N-Isopropyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on werden analog Versuch 9 mit einer etherischen 2-Diazopropan-Lösung (aus 5,00 g (65,4 mmol) Acetonhydrazon) versetzt. Nach dem Entfernen der Kühlung läßt man die Reaktionsmischung unter rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend engt man die Lösung auf ein Volumen von ca. 15 ml ein und versetzt dann mit 15 ml n-Hexan. Bei ca. -15°C fällt 386 als farbloser Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit wenig Ether/n-Hexan gewaschen.

Ausbeute (386)	: 1,29 g (6,23 mmol; 70%)
Schmp.	: 117 - 118°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.4.2.2

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.2

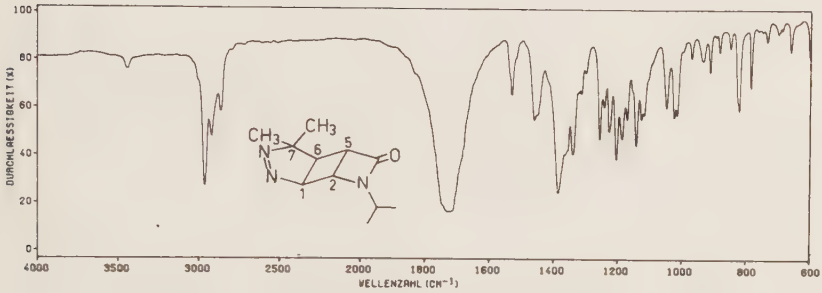


Abb. 100: IR-Spektrum von 386 (KBr)

IR (KBr; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 2965, 2930, 2870 (C-H), 1720 (C=O), 1530 (N=N)

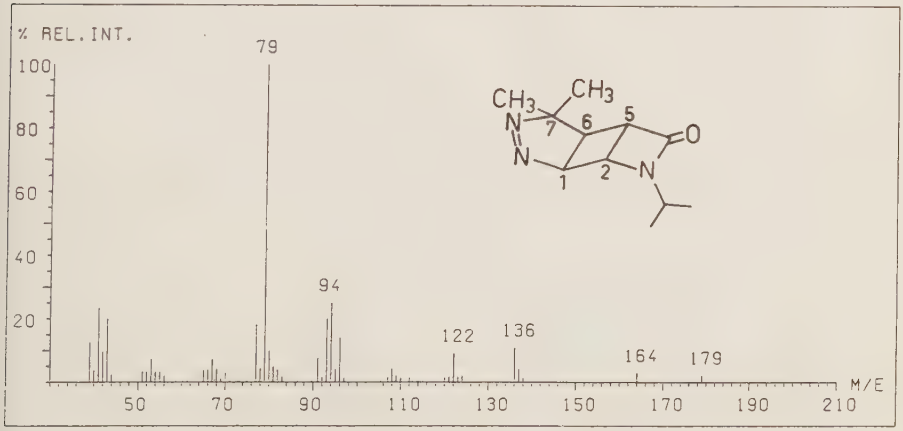


Abb. 101: Massenspektrum von 386 (70 eV)

MS (70 eV) : m/e = 179 (2%, $M^+ - N_2$), 164 (3%, $M^+ - N_2 - CH_3$), 136 (11%, $M^+ - N_2 - C_3H_7$), 94 (25%, C_7H_{10}), 79 (100%, C_6H_7)

UV (EtOH) : λ_{max} = 328 nm (lg ε = 2.36)

$C_{11}H_{17}N_3O$ (207.28)	Ber.	C 63.74	H 8.27	N 20.27
	Gef.	C 64.06	H 8.43	N 20.34

Versuch 16

Umsetzung von 223 mit Diphenyldiazomethan (357) zu (1α,2β,5β,6α)-7,7-Diphenyl-3-isopropyl-3,8,9-triazatricyclo-[4.3.0.$0^{2,5}$]non-8-en-4-on (387)

1,00 g (7,29 mmol) 223 und 1,42 g (7,29 mmol) Diphenyldiazomethan in 10 ml absol. Toluol werden 10 h unter Lichtausschluß auf 80°C erhitzt. Nach dem Verschwinden der tiefroten Farbe kühlt man die Reaktionslösung auf ca. -10°C ab. Es resultiert 387 als feinkristalliener Niederschlag, der vom Solvents abfiltriert und mit wenig Ether/n-Hexan gewaschen wird.

Ausbeute (387) : 2,15 g (6,49 mmol, 89%)

Schmp. : 165 - 167°C (Zers.)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.3

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 20.6 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 20.7 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 42.0 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 150 Hz; C-6)

δ = 44.6 ppm (dseptd, $^{1}J(C,H)$ = 139 Hz,
$^{2}J(C,H)$ = 4 Hz,
$^{3}J(C,H)$ = 1 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 50.9 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 172 Hz; C-2)

δ = 51.6 ppm (dm; $^{1}J(C,H)$ = 161 Hz; C-5)

δ = 96.1 ppm (ddd, $^{1}J(C,H)$ = 159 Hz,
$^{2}J(C,H)$ ≃ 1.5 Hz (?)
$^{3}J(C,H)$ ≃ 2.5 Hz (?); C-1)

δ = 101.9 ppm (s; C-7)

δ = 126.2 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x o-C)

δ = 127.4 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x p-C)

δ = 127.6 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x o-C)

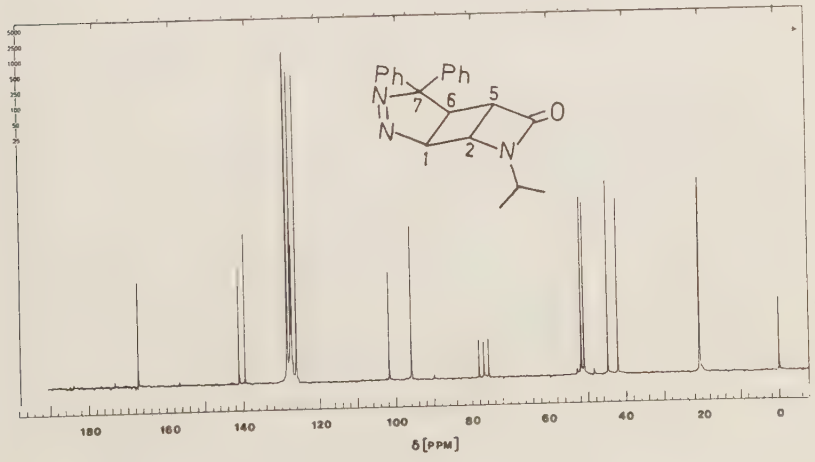
δ = 127.7 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x p-C)

δ = 128.5 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x m-C)

δ = 128.6 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ ≃ 160 Hz; 2 x m-C)

δ = 139.6 ppm (s; ipso-C)

δ = 141.3 ppm (s; ipso-C)



Seite 277 (unten):

Abb. 102: 25,2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 387 ($CDCl_3$; ^1H-breitbandentkoppelt)

IR (KBr; $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$) : $\tilde{\nu}$ = 3055, 3030, 3000, 2960, 2910, 2860 (C-H), 1730 (C=O), 1595 (C=C), 1535 (N=N)

MS (70 eV) : m/e = 303 (15%, $M^+ - N_2$), 260 (23%, $M^+ - N_2 - C_3H_7$), 218 (100%, $M^+ - N_2 - (CH_3)_2CH\text{-}NCO$)

UV(EtOH) : λ_{max} = 336 nm (lg ε = 2.47)

$C_{21}H_{21}N_3O$ (331.42)	Ber.	C 76.11	H 6.39	N 12.68
	Gef.	C 76.13	H 6.43	N 12.65

Versuch 17

Umsetzung von 223 mit 9-Diazofluoren (358) zu (1α,2β,5β,6α)-7-Fluorenyliden-3-isopropyl-3,8,9-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]-non-8-en-4-on (388) und (1α,2β,5β,6α)-9-Fluorenyliden-3-isopropyl-3,7,8-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-4-on (389)

1,37 g (10,0 mmol) 223 und 1,92 g (10,0 mmol) 9-Diazofluoren (358) werden in 15 ml absol. Ether 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die farblosen Kristalle abfiltriert. Es resultieren 0,92 g des Cycloaddukts 389. Das Filtrat wird eingeengt und in 7 ml eines Ether/n-Hexan - Gemisches (2:1) aufgenommen. Bei ~25°C fallen abermals farblose Kristalle an. Es handelt sich hierbei um das Isomere 388.

(1α,2β,5β,6α)-7-Fluorenyliden-3-isopropyl-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.0^{2,5})non-8-en-4-on (388)

Ausbeute (388) : 0,92 g (2,79 mmol, 28%)
Schmp. : 103 - 105°C (Zers.)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.4
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 20.5 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 20.7 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 40.4 ppm (bd, $^{1}J(C,H)$ = 153 Hz; 6-C)

δ = 44.9 ppm (dsept, $^{1}J(C,H)$ = 140 Hz, $^{2}J(C,H)$ = 4 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 51.9 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 167 Hz; C-2, C-5)

δ = 96.5 ppm (dm, $^{1}J(C,H)$ = 158 Hz; C-1)

δ = 101.7 ppm (s; C-7)

δ = 120.0, 120.5, 122.5, 125.9, 127.2, 127.9, 129.2, 129.3 ppm (dm; Aromaten C-H, o-, m-, p-CH)

δ = 139.6, 140.2, 142.3, 144.2 ppm (s; Aromaten-C, ipso-C)

δ = 167.3 ppm (s; C-4)

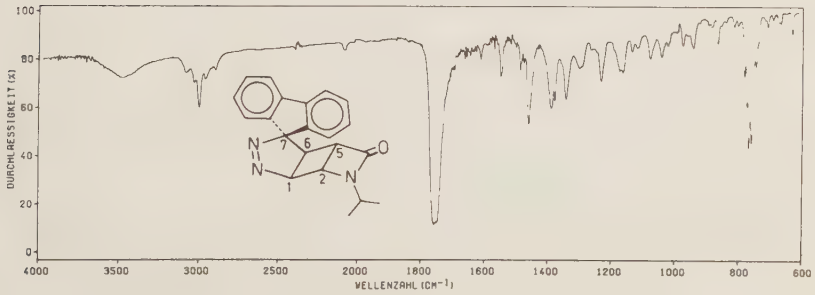


Abb. 103: IR-Spektrum von 388 (KBr)

IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3060, 3010, 2980, 2940, 2880 (C-H), 1740 (C=O), 1600 (C=C), 1540 (N=N)

UV ($CHCl_3$) : λ = 346 nm (sh; lg ε = 1.78)
λ = 330 nm (sh; lg ε = 2.22)

(1α,2β,5β,6α)-9-Fluorenyliden-3-isopropyl-3,7,8-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-4-on (389)

Ausbeute (389) : 1,67 g (5,07 mmol, 51%)

Schmp. : 128°C (Zers.)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.4

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 20.4 ppm (qm, $^1J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 20.6 ppm (qm, $^1J(C,H)$ = 128 Hz; $CH(\underline{C}H_3)_2$)

δ = 45.2 ppm (dsept, $^1J(C,H)$ = 140 Hz, $^2J(C,H)$ = 4 Hz; $\underline{C}H(CH_3)_2$)

δ = 46.3 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 146 Hz; C-1)

δ = 52.2 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 169 Hz; C-2)

δ = 53.4 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 162 Hz; C-5)

δ = 91.2 ppm (dm, $^1J(C,H)$ = 161 Hz; C-6)

δ = 101.8 ppm (s; C-9)

δ = 122.8, 126.1, 128.2 pmm (dm; Aromaten-CH, o-, m-, p-C)

δ = 139.8, 144.4 ppm (s; Aromaten-C, ipso-C)

δ = 164.9 (s; C-4)

IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3060, 3040, 3020, 2980 2940, 2880 (C-H), 1735 (C=O), 1610 (C=C), 1540 (N=N)

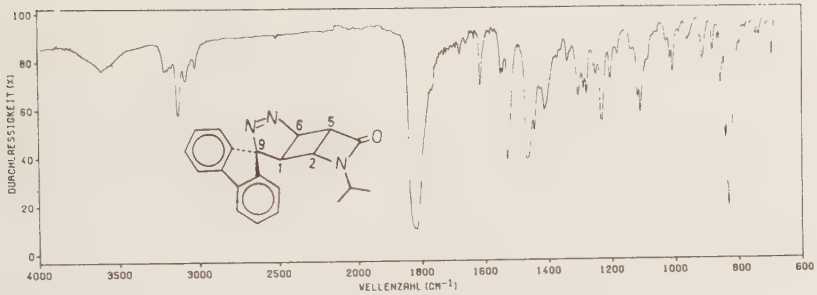


Abb. 104: IR-Spektrum von 389 (KBr)

UV ($CHCl_3$) : λ = 326 nm (sh; lg ε = 2.28)

$C_{21}H_{19}N_3O$ (329.40) Ber. C 76.57 H 5.81 N 12.76
Gef. C 76.93 H 5.85 N 12.15

Versuch 18

Umsetzung von 221 mit Diphenyldiazomethan 357 zu (1α,2β,5β,6α)-7,7-Diphenyl-3,8,9-triazatricyclo(4.3.0.$0^{2,5}$)non-8-en-4-on (390) und (1α,2β,5β,6α)-9,9-Diphenyl-3,7,8-triazatricyclo-(4.3.0.$0^{2,5}$)non-7-en-4-on (391)

476 mg (5,00 mmol) 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (221) und 1,11 g (5,70 mmol) Diphenyldiazomethan (357) werden in 4 ml absol. Toluol 8 h unter Lichtausschluß auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Ether. Es resultiert ein Gemisch der Isomeren 390 und 391 im Verhältnis ca. 2:1. Die Trennung in die Komponenten gelang nicht.

Ausbeute (390 + 391) : 1,30 g (4,50 mmol, 90%)

Schmp. : 157°C (Zers.)

IR (390 + 391; KBr; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 3180 (N-H), 3070, 3020, 2980 (C-H), 1735 (C=O), 1595 (C=C), 1545 (N=N)

UV (390 + 391; EtOH) : λ_{max} = 333 nm (lg ϵ = 2.48)

(1α,2β,5β,6α)-7,7-Diphenyl-3,8,9-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]-non-8-en-4-on (390)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.5

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.5

(1α,2β,5β,6α)-9,9-Diphenyl-3,7,8-triazatricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]-non-7-en-4-on (391)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.5

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.4.2.5

$C_{18}H_{15}N_3O$ (289.34)	Ber.	C 74.72	H 5.23	N 14.52
	Gef.	C 74.70	H 5.13	N 14.24

Versuch 19

Versuch der Cyclopropanierung von 49 (in Anlehnung an Lit. [613]).

850 mg (13,0 mmol) Zink-Staub und 1,29 g (13,0 mmol) CuCl werden 30 min unter N_2-Atmosphäre in 20 ml refluxierendem, absol. Ether gerührt. Anschließend gibt man 800 mg (5,75 mmol) 49 und 1,62 g (6,04 mmol) CH_2J_2 und refluxiert weitere 48 h. Nach dem Abkühlen werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Im zähflüssigen, dunkelbraunen Rückstand lassen sich ^{1}H-NMR-spektroskopisch neben Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung hauptsächlich das unumgesetzte Eddukt 49 (ca. 80%) nachweisen.

Versuch 20

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-6-Azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6-carbonsäuremethylester (392) (In Anlehnung an Lit. [614])

1,39 g (10,0 mmol) 49 werden in 50 ml absol. Ether gelöst, mit 50 mg Palladium(II)acetat versetzt und mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung auf ca. -10°C abgekühlt. Unter Rühren wird eine Diazomethan/Ether-Lösung (aus 10.7 g (50.0 mmol) 'DIAZALD' in 150 ml absol. Ether [599]) zugetropft. Anschließend läßt man allmählich auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 12 h filtriert man von unlöslichen Bestandteilen ab und engt das Filtrat im Wasserstrahlvakuum bei möglichst niedriger Temperatur (∿ 25°C) ein. Der ölige Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (50°C/0.04 Torr). 392 stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei ca. -20°C erstarrt.

Ausbeute (392)	: 1,30 g (8,48 mmol, 85%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.5.1
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.5.1

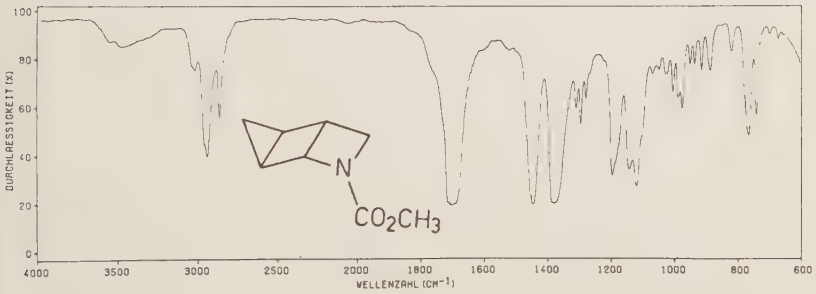


Abb. 105: IR-Spektrum von 392 (Film)

IR (Film; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 3040, 2955, 2880 (C-H), 1705 (C=O)

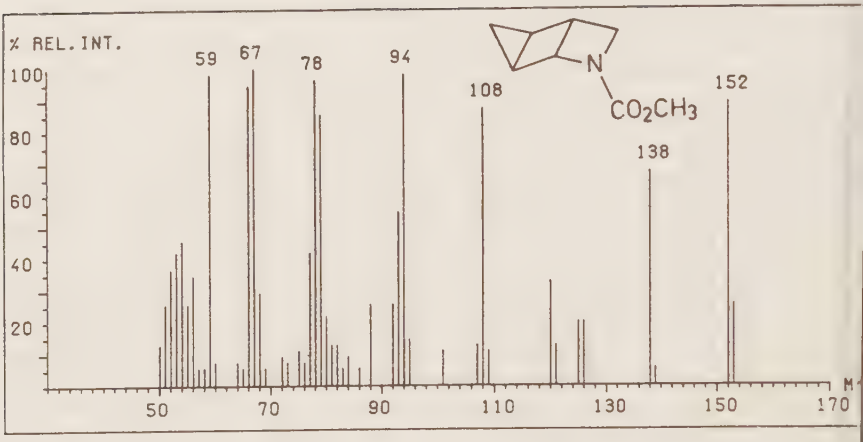


Abb. 106: Massenspektrum von 392 (70 eV)

MS (70 eV) : m/e = 153 (25%, M^+), 152 (89%, M^+ - H), 138 (67%, M^+ - CH_3), 108 (87%), 94 (98%, M^+ - CO_2CH_3), 78 (95%), 67 (100%), 59 (97%)

$C_8H_{11}NO_2$	(153.18)	Ber.	C 62.73	H 7.24	N 9.14
		Gef.	C 62.21	H 7.66	N 9.10

Versuch 21

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-6-Azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (393)

393 wird analog dem in Versuch 20 beschriebenen Verfahren aus 951 mg (10,0 mmol) 2-Azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (221) synthetisiert. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels anfallende kristalline Rohprodukt wird sublimiert (70°C/ 0.02 Torr).

Ausbeute (393)	: 559 mg (5,12 mmol, 51%)
Schmp.	: 66°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Tabelle , Kapitel III.5.1
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Tabelle , Kapitel III.5.1
IR (KBr, $\tilde{\nu}$(cm^{-1}))	: $\tilde{\nu}$ = 3400 (N-H), 2960, 2880 (C-H), 1740 (C=O)
MS (70 eV)	: m/e = 109 (23%, M^+), 80 (81%, M^+ - CHO), 66 (100%, M^+ - HNCO), 53 (67%, HNCO)

C_6H_7NO	(109.13)	Ber.	C 66.04	H 6.47	N 12.83
		Gef.	C 66.16	H 6.44	N 12.76

Versuch 22

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-6-Methyl-6-azatricyclo-(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-7-on (394)

394 wird analog dem in Versuch 20 beschriebenen Verfahren aus 1,09 g (10,0 mmol) 2-Methyl-2-azabicyclo(2.2.0)hex-5-en-3-on (222) synthetisiert. Das ölige Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (40°C/0.02 Torr).

Ausbeute (394)	: 995 mg (8.08 mmol, 81%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Tabelle 28, Kapitel III.5.1
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Tabelle 29, Kapitel III.5.1

IR (Film, $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$) : $\tilde{\nu}$ = 2970, 2900, 2870 (C-H), 1730 (C=O)

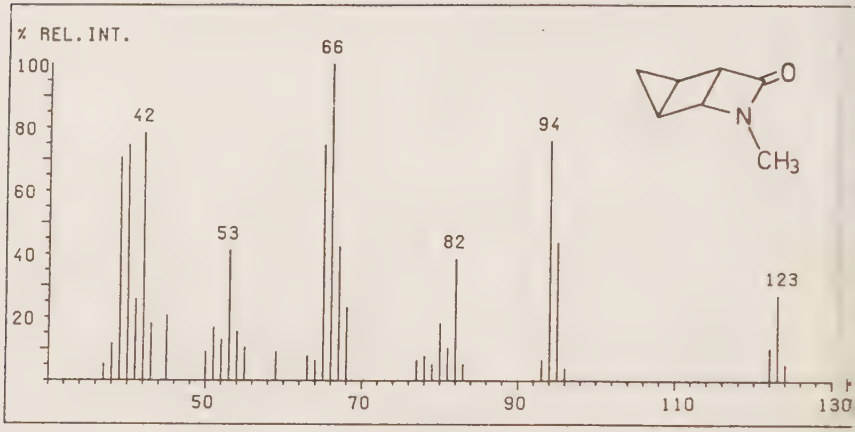


Abb. 107: Massenspektrum von 394 (70 eV)

MS (70 eV) : m/e = 123 (M^+), 94 (76%, M^+ - CHO), 66 (100%, M^+ - CH_3NCO)

C_7H_9NO (123.16)	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
	Gef.	C 68.32	H 7.65	N 11.40

Versuch 23

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-6-Isopropyl-6-azatricyclo-[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (395)

395 wird analog dem in Versuch 20 beschriebenen Verfahren aus 1,37 g (10,0 mmol) 2-Isopropyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-

5-en-3-on (223) synthetisiert. Das ölige Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (70°C/0.1 Torr).

Ausbeute (395) : 1,28 g (8,44 mmol, 84%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Tabelle , Kapitel III.5.1
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Tabelle , Kapitel III.5.1
IR (Film, $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 2970, 2870 (C-H), 1730 (C=O)
MS (70 eV) : m/e = 151 (16%, M^+), 66 (100%, $M^+ - (CH_3)_2CH\text{-}NCO$)

$C_9H_{13}NO$	(151.21)	Ber.	C 71.49	H 8.67	N 9.26
		Gef.	C 70.94	H 8.68	N 9.14

Versuch 24

Thermolyse von 380

300 mg (1,43 mmol) 380 wurden in ein Glasbombenrohr überführt. Dieses wurde im Ölpumpenvakuum zugeschmolzen und in ein auf 170°C thermostatisiertes Silikonölbad gegeben. Innerhalb von 15 Minuten färbte sich der Inhalt des Bombenrohres schwarz. Daraufhin wurde die Thermolyse abgebrochen und der Bombeninhalt nach dem Abkühlen in 10 ml $CHCl_3$ aufgenommen. Die chromatographische Aufarbeitung ergab außer polymeren Materials keine isolierbaren Mengen definierter Zusammensetzung.

Versuch 25

Thermolyse von 381

300 mg (1,43 mmol) 381 wurden unter den in Versuch 24 angegebenen Bedingungen thermolysiert. Auch hier ließen sich lediglich nicht identifizierbares Material isolieren.

Versuch 26

Thermolyse von 382; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan-6-carbonsäuremethylester (419)

400 mg (1,20 mmol) 382 werden 2 h in 10 ml absol. Xylol (Isomerengemisch) unter N_2-Atmosphäre auf 120°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und das verbleibende Öl mit 5 ml absol. Ether versetzt. 419 kristallisiert allmählich aus.

Ausbeute (419)	: 297 mg (0,97 mmol; 81%)
Schmp.	: 102 - 103°C (Toluol)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.5.2.4
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.5.2.4
IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}])	: $\tilde{\nu}$ = 3080, 3060, 3035, 2985, 2950, 2880 (C-H), 1700 (C=O), 1599 (C-H)

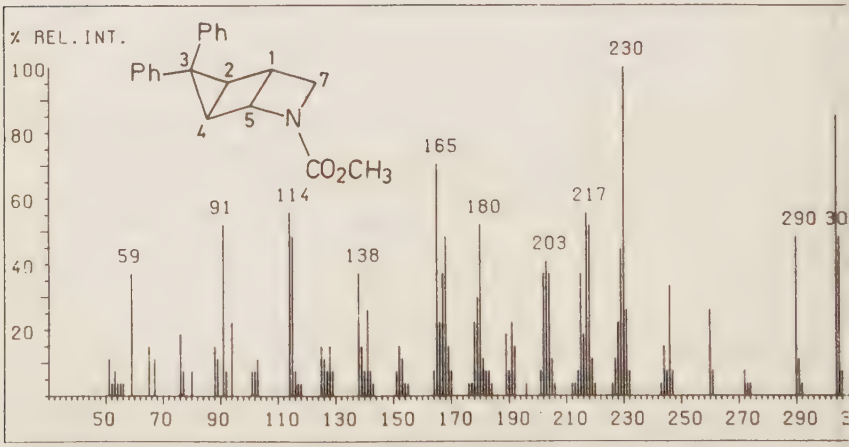


Abb. 108: Massenspektrum von 419 (70 eV)

MS (70 eV) : m/e = 305 (48%, M^+), 304 (85%, $M^+ - H$), 290 (48%, $M^+ - CH_3$), 230 (100%)

$C_{20}H_{19}NO_2$	(305.38)	Ber.	C 78.66	H 6.27	N 4.59
		Gef.	C 78.64	H 6.26	N 4.49

Versuch 27

Thermolyse von 383; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-6-carbonsäuremethylester (419)

400 mg (1,20 mmol) 383 werden unter den in Versuch 26 beschriebenen Bedingungen thermolysiert. Das resultierende Produkt ist identisch mit 419 aus Versuch 26.

Ausbeute (419) : 282 mg (0,92 mmol; 77%)

Versuch 28

Thermolyse von 384; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-6-carbonsäuremethylester (427)

331 mg (1,00 mmol) 384 werden 2 h in 10 ml absol. Toluol unter N_2-Atmosphäre auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit wenig kaltem Ether. Es resultiert bereits recht sauberes Produkt 427. Zur Optimierung der Ausbeute engt man das Filtrat zusammen

mit der Waschlösung auf ein Volumen von ca. 4 ml ein, versetzt mit dem gleichen Volumen Ether und läßt bei ca. -10°C auskristallisieren. Die vereinigten Fraktionen werden aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute (427) : 255 mg (0,84 mmol; 84%)
Schmp. : 173 - 174°C (aus Toluol)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.5
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.5

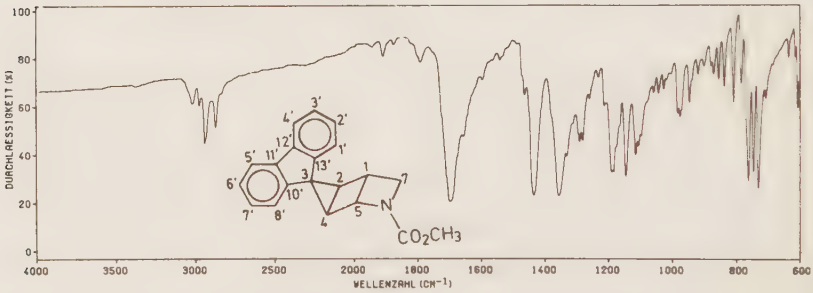


Abb. 109: IR-Spektrum von 427 (KBr)

IR (KBr; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3040, 2995, 2960, 2880 (C-H), 1710 (C=O)

MS (70 eV) : m/e = 303 (94%, M^+), 288 (38%, $M^+ - CH_3$), 244 (56%, $M^+ - CO_2CH_3$), 215 (100%)

$C_{20}H_{17}NO_2$	(303. 36)	Ber.	C 79.19	H 5.57	N 4.62
		Gef.	C 79.41	H 5.75	N 4.60

Versuch 29

Thermolyse von 385; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6-carbonsäuremethylester (427)

331 mg (1,00 mmol) 385 werden unter den in Versuch 28 beschriebenen Bedingungen thermolysiert. Das resultierende Produkt ist identisch mit 427 aus Versuch 28.

Ausbeute (427) : 269 mg (0,89 mmol; 89%)

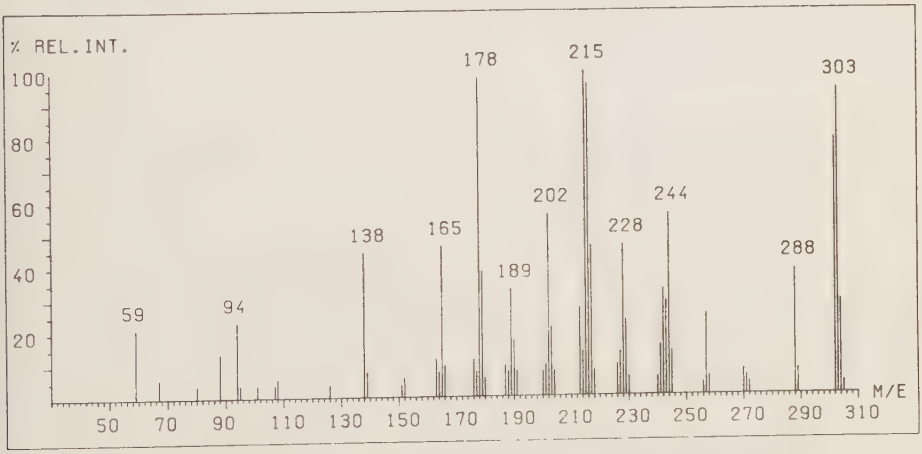


Abb. 110: Massenspektrum von 427 (70 eV)

Versuch 30

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6-carbonsäuremethylester (427) aus 49 und 9-Diazofluoren (358)

800 mg (5,75 mmol) 49 und 1,11 g (5,75 mmol) 9-Diazofluoren werden in 5 ml absol. Toluol unter Lichtausschluß und unter N_2-Atmosphäre auf 80°C erhitzt. Nach dem Verschwinden der tiefroten Färbung läßt man die Reaktionslösung abkühlen (-10°C) und filtriert anschließend den Niederschlag ab. Dieser wird mit wenig Ether gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt ist identisch mit 427.

Ausbeute (427) : 788 mg (2,60 mmol; 45%)

Versuch 31

Thermolyse von 387; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-isopropyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (428)

500 mg (1,51 mmol) 387 in 10 ml absol. Xylol (isomerengemisch) werden 2 h unter N_2-Atmosphäre auf 130°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird das verbleibende Öl in wenig Ether aufgenommen und im Kühlschrank aufbewahrt (-10°C). 428 kristallisiert langsam aus.

Ausbeute (428) : 362 mg (1,19 mmol; 79%)
Schmp. : 115 - 117°C (Ether/Ethanol (2:1))
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Tabelle 30, Kapitel III.5.3.1
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Tabelle 31, Kapitel III.5.3.1
IR (KBr; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 3050, 3010, 2970, 2910, 2880 (C-H), 1715 (C=O), 1590 (C=C)

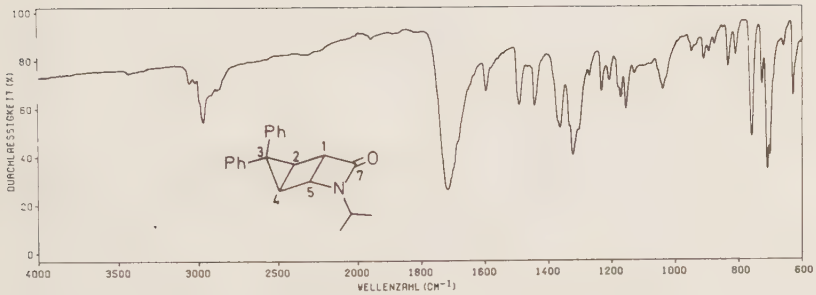


Abb. 111: IR-Spektrum von 428 (KBr)

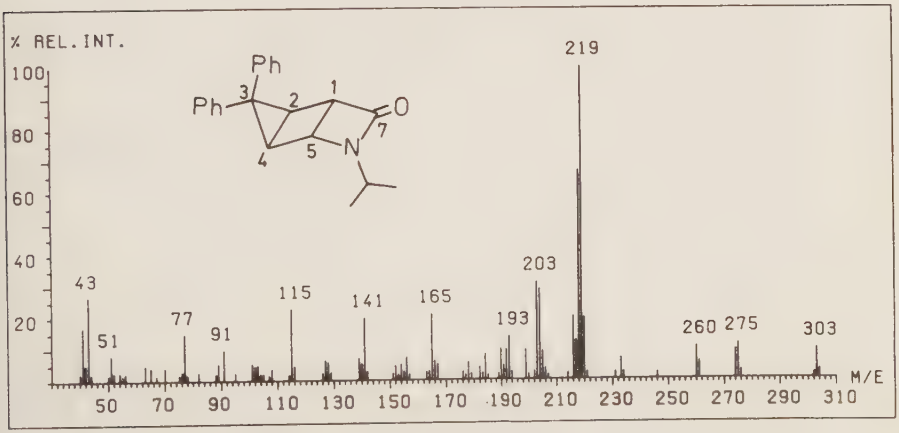


Abb. 112: Massenspektrum von 428 (70 eV)

MS (70 eV) : m/e = 303 (9%, M^+), 260 (10%, $M^+ - C_3H_7$), 219 (100%), 77 (15%, C_6H_5)

$C_{21}H_{21}NO$	(303.41)	Ber.	C 83.13	H 6.98	N 4.62
		Gef.	C 83.02	H 6.86	N 4.84

Versuch 32

Thermolyse von 388; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-isopropyl-6-azatricyclo{3.2.0.$0^{2,4}$}heptan-7-on (429)

400 mg (1,21 mmol) 388 werden in 10 ml absol. Toluol 2 h unter N_2-Atmosphäre auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Ether und kristallisiert aus Toluol um. Zur Optimierung der Ausbeute engt man das Filtrat zusammen mit der Waschlösung auf ein Volumen von ca. 4 ml ein und versetzt mit dem gleichen Volumen Ether. 429 kristallisiert bei Temperaturen um -10°C langsam aus.

Ausbeute (429)	: 303 mg (1,00 mmol; 83%)
Schmp.	: 153 - 154°C (aus Toluol)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel 5.2.6
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel 5.2.6

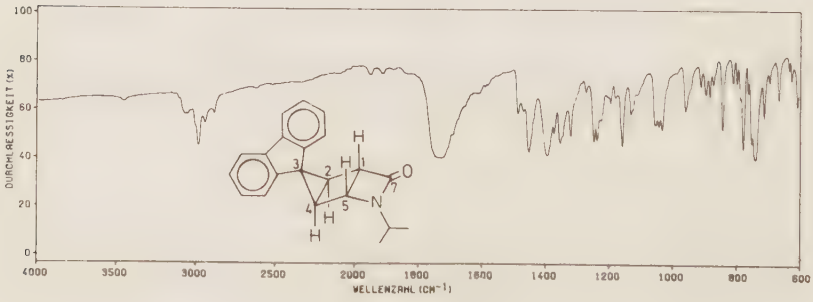


Abb. 113 : IR-Spektrum von 429 (KBr)

IR (KBr; $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$) : $\tilde{\nu}$ = 3030, 2970, 2930, 2870 (C-H), 1730 (C=O),

MS (70 eV) : m/e = 301 (6%, M^+), 230 (12%) 216 (100%, $M^+ - (CH_3)_2CHNCO$)

$C_{21}H_{19}NO$	(301.39)	Ber.	C 83.69	H 6.36	N 4.65
		Gef.	C 83.42	H 6.45	N 4.89

Versuch 33

Thermolyse von 389; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-isopropyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (429)

400 mg (1,21 mmol) 389 werden wie in Versuch 32 beschrieben thermolysiert. Das Produkt ist identisch mit 429 .

Ausbeute (429) : 295 mg (0,98 mmol; 81%)

Versuch 34

Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-isopropyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (429) aus 223 und 9-Diazofluoren (358)

500 mg (3,64 mmol) 223 und 730 mg (3,80 mmol) 9-Diazofluoren werden in 8 ml Toluol unter Lichtausschluß und N_2-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach dem Verschwinden der tiefroten Färbung läßt man abkühlen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Das Produkt ist identisch mit 429.

Ausbeute (429) : 660 mg (2,19 mmol, 60%)

Versuch 35

Thermolyse des Isomerengemisches 390/391; Darstellung von (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-7-on (430)

500 mg (1,73 mmol) des Isomerengemisches 390/391 werden wie in Versuch 26 beschrieben thermolysiert.

Ausbeute (430)	: 313 mg (1,20 mmol, 69%)
Schmp.	: 174°C (aus Toluol)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel 5.2.6
IR (KBr; $\tilde{\nu}$(cm^{-1}))	: $\tilde{\nu}$ = 3440 (N-H), 3060, 3040, 2979, 2930, 2870 (C-H), 1730 (C=O)
MS (70 eV)	: m/e = 261 (20%, M^+), 234 (71%, M^+ - HCN), 218 (80%, M^+ - HNCO), 203 (64%), 156 (100%)

$C_{18}H_{15}NO$	(261.32)	Ber.	C 82.73	H 5.79	N 5.36
		Gef.	C 82.68	H 5.80	N 4.99

Versuch 36

Photolyse des Pyrazolins 380 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Dimethyl-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-6-carbonsäuremethylester (445)

600 mg (2,87 mmol) 380 und 60 mg Benzophenon werden in 500 ml absol. Aceton gelöst und in eine Bestrahlungsapparatur (siehe Versuch 2) überführt. Die Lösung wird mit Stickstoff gesättigt, auf 0°C thermostatisiert und mit einer 150 W Hg-Hochdrucklampe, Typ TQ 150 der Fa. Hanau, 3 h bestrahlt.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl über Kieselgel/Chloroform chromatographiert. Neben Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung ($R_F \approx 0.1$) wird 445 als farbloses Öl ($R_F = 0.26$) isoliert. Weitere Reinigung von 445 erfolgt durch Kugelrohrdestillation (65°C/0.01 Torr)

Ausbeute (445) : 394 mg (2,18 mmol, 76%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.8
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.8
IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 2960, 2890 (C-H), 1710 (C=O)

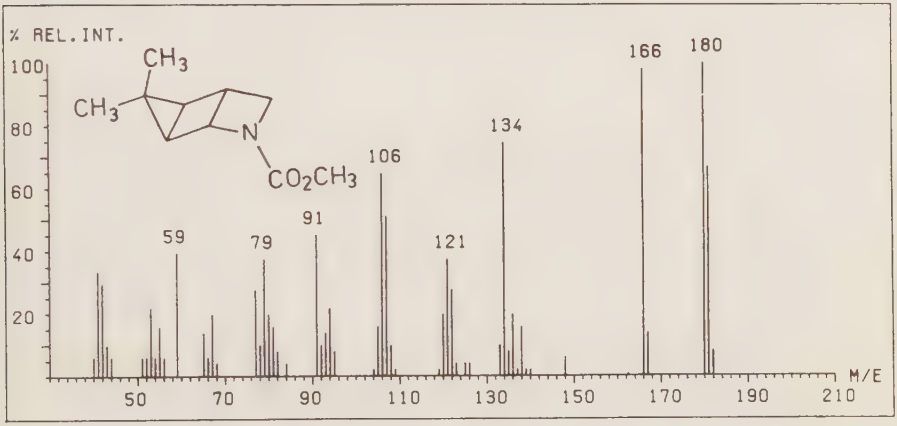


Abb. 114: Massenspektrum (70 eV) von 445

MS (70 eV) : m/e = 181 (68%, M^+), 180 (99%, M^+ - H), 166 (100%, M^+ - CH_3), 134 (74%), 106 (63%)

$C_{10}H_{15}NO_2$ (181.24)	Ber.	C 66.27	H 8.34	N 7.73
	Gef.	C 64.60	H 8.47	N 7.72

Versuch 37

Photolyse des Pyrazolins 381 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Dimethyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6-carbonsäuremethylester (445)

600 mg (2,87 mmol) 381 und 60 mg Benzophenon werden in 500 ml absol. Aceton oder Acetonitril unter den in Versuch 36 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Das isolierte Produkt ist identisch mit 445.

Ausbeute (445) : 388 mg (2,14 mmol, 75%)

Versuch 38

Photolyse des Pyrazolins 382 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6-carbonsäuremethylester (419)

400 mg (1,20 mmol) 382 und 40 mg Benzophenon werden in 400 ml absol. Aceton oder Acetonitril 5 h unter den in Versuch 36 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittel zurückbleibende Öl wird über Kieselgel filtriert (Chloroform/Essigester, 19 : 1). Das Elutionsmittel wird abgezogen, der verbleibende Kristallbrei aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt ist identisch mit 419 aus Versuch 26 bzw. 27.

Ausbeute (419) : 321 mg (1,05 mmol, 88%)

Versuch 39

Photolyse des Pyrazolins 383 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)heptan-6-carbonsäuremethylester (419)

400 mg (1,20 mmol) 383 und 40 mg Benzophenon werden unter den absol. Aceton oder Acetonitril werden unter den in Versuch 36 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Die Aufarbeitung des Rohprodukt erfolgt wie in Versuch 38 angegeben. Das Produkt ist identisch mit 419 aus Versuch 26, 27 und 38.

Ausbeute (419) : 317 mg (1,04 mmol, 87%)

Versuch 40

Photolyse der Pyrazoline 384 und 385 (Isomerengemisch) zu (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-azatricyclo(3.2.0.$0^{2,4}$)-heptan-6-carbonsäuremethylester (427)

663 mg (2,00 mmol) des Isomerengemischs aus 384 und 385 (2 : 1) in 600 ml absol. Aceton werden unter den in Versuch 36 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt in Anlehnung an Versuch 38. Das Produkt ist identisch mit 427 aus den Versuchen 28 - 30.

Ausbeute (427) : 479 mg (1,58 mmol, 79%)

Versuch 41

Photolyse des Pyrazolins 386 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Dimethyl-6-isopropyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (446)

500 mg (2,41 mmol) 386 und 60 mg Benzophenon werden in 500 ml absol. Aceton unter den in Versuch 36 beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird über Kieselgel/Chloroform filtriert. Weitere Reinigung des Produkts erfolgt mittels Kugelrohrdestillation (60°C/0,01 Torr).

Ausbeute (446) : 365 mg (2,04 mmol, 84%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.10

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.5.2.10

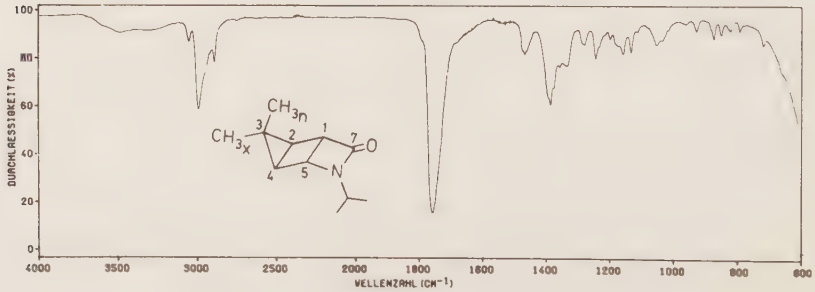


Abb. 115: IR-Spektrum von 446 (Film)

IR (Film; $\tilde{\nu}$(cm^{-1})) : $\tilde{\nu}$ = 3040, 2980, 2880 (C-H), 1740 (C=O)

MS (70 eV) : m/e = 179 (2%, M^+), 164 (7%, $M^+ - CH_3$), 122 (32%), 94 (81%, M^+ - i-PrNCO), 79 (100%)

Versuch 42

Photolyse des Pyrazolins 387 zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-isopropyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (428)

500 mg (1,51 mmol) 387 und 50 mg Benzophenon werden in 500 ml absol. Aceton wie in Versuch 36 angegeben bestrahlt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels anfallende dunkelbraune Rohprodukt wird über Kieselgel/Chloroform filtriert und anschließend aus Ether/Ethanol (2:1) umkristallisiert. Das Produkt ist identisch mit 428 aus Versuch 31.

Ausbeute (428) : 340 mg (1,12 mmol, 74%)

Versuch 43

Photolyse der Pyrazoline 388 und 389 (Isomerengemisch) zu (1α,2β,4β,5α)-3-Fluorenyliden-6-isopropyl-6-azatricyclo-[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (429)

660 mg (2,00 mmol) des Isomerengemischs von 388 und 389 werden in 500 ml absol. Aceton oder Acetonitril unter den in Versuch 36 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels anfallende kristalline Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt ist identisch mit 429 aus Versuch 32 und 33.

Ausbeute (429) : 524 mg (1,74 mmol, 87%)

Versuch 44

Photolyse der Pyrazoline 390 und 391 (Isomerengemisch) zu (1α,2β,4β,5α)-3,3-Diphenyl-6-azatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-7-on (430)

579 mg (2,00 mmol) des Isomerengemischs von 390 und 391 und 60 mg Benzophenon werden in 500 ml unter den in Versuch 36 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl, aus dem im Kühlschrank nach Zugabe von wenigen ml Toluol farblose Kristalle ausfallen. Das Produkt ist identisch mit 430 aus Versuch 35.

Ausbeute (430) : 361 mg (1,38 mmol, 69%)

Versuch 45

Thermolyse von 392; Darstellung von 2,5-Dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (460)

766 mg (5,00 mmol) 392 werden in 50 ml absol. Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) unter N_2 Atmosphäre 20 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das resultierende braune Öl über Kieselgel/Chloroform filtriert. Man erhält 460 als farblose Flüssigkeit. Weitere Reinigung erfolgt mittels Kugelrohrdestillation (50 - 60°C/ 0.02 Torr).

Ausbeute (460) : 221 mg (1,45 mmol, 29%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.2.2
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.2.2
IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3025, 2995, 2950, 2910, 2860, 2820 (C-H), 1700 (C=O), 1660 (C=C)
MS (70 eV) : m/e = 153 (100%, M^+), 152 (86%, M^+ - H), 138 (82%, M^+ - CH_3), 94 (86%, M^+ - CO_2CH_3), 67 (89%) 59 (82%, CO_2CH_3)

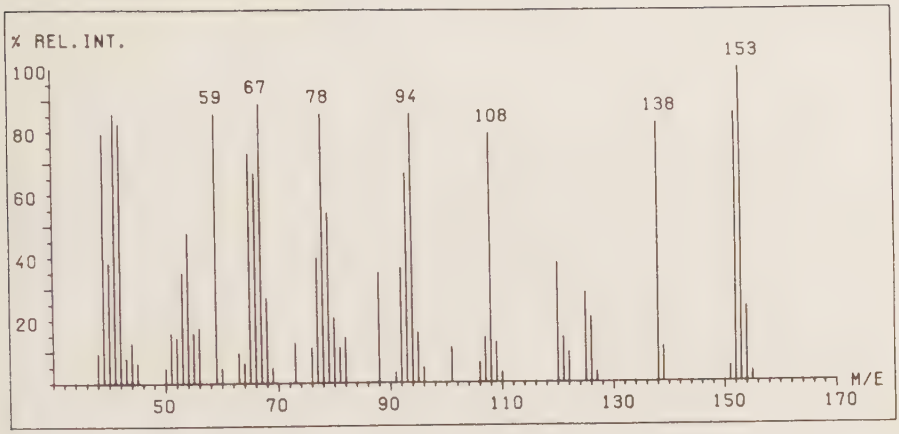


Abb. 116: Massenspektrum (70 eV) von 460

$C_8H_{11}NO_2$ (153.18)	Ber.	C 62.73	H 7.24	N 9.14
	Gef.	C 61.59	H 7.44	N 8.88

Versuch 46

Gasphasenthermolyse von 392; Darstellung von 2,5-Dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (460)

1,00 g (6,53 mmol) 392 werden im Thermolyseofen (Glasrohr ID 10 mm, auf eine Länge von 15 cm mit Glaswolle gefüllt, Ofenlänge 20 cm) bei 400°C (Ofentemperatur) und 10^{-4} Torr thermolysiert. Das in mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen kondensierende Produkt wird wie in Versuch 45 beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute (460) : 698 mg (4,56 mmol, 70%)

Versuch 47

Thermolyse von 392 in Furan

23 mg (0,15 mmol) 392 werden in 255 mg (3,75 mmol) Furan gelöst und in ein Glasbombenrohr (ID 4 mm, Wandstärke 3 mm) eingeschmolzen. Das Glasbombenrohr wird für 2 h in ein auf 180 C thermostatisiertes Silikonölbad gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung gaschromatographisch (Säulenlänge : 2m, stationäre Phase: 3% OV 17*), Trägergas: Stickstoff) untersucht. Von den Fraktionen I und II (s. Abb. 117) wird jeweils ein Massenspektrum aufgenommen.

*) auf Chromosorb

Fraktion I
MS (70 eV) : m/e = 221 (48%; M^+), 206 (4%, $M^+ - CH_3$), 153 (100%, $M^+ - C_4H_4O$), 152 (84%, $M^+ - C_4H_4O - H$), 138 (83%, $M^+ - C_4H_4O - CH_3$), 94 (38%, $M^+ - C_4H_4O - CO_2CH_3$)

Fraktion II
MS (70 eV) : m/e = 221 (32%, M^+), 206 (1%, $M^+ - CH_3$), 153 (98%, $M^+ - C_4H_4O$), 152 (82%, $M^+ - C_4H_4O - H$), 138 (85%, $M^+ - C_4H_4O - CH_3$), 94 (76%, $M^+ - C_4H_4O - CO_2CH_3$)

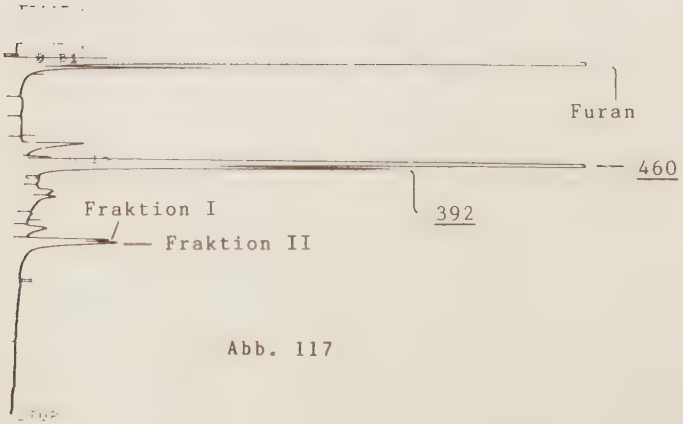


Abb. 117

Versuch 48

Thermolyse von 445; Darstellung von 5,5-Dimethyl-2,5-dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (461)

363 mg (2,00 mmol) 445 werden in 50 ml absol. Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143 C) unter Stickstoffatmosphäre refluxiert. Die Isomerisierung ist nach ca. 8 h beendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das verbleibende Öl über Kieselgel/Chloroform filtriert. Es resultiert 461 als farbloses Öl. Weitere Reinigung kann durch Kugelrohrdestillation ($70^{\circ}C/0.03$ Torr) erzielt werden.

Ausbeute (462)	: 141 mg (0,78 mmol, 39%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.2.2
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.2.2
IR (Film; $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$)	: $\tilde{\nu}$ = 3075, 3020, 2960, 2920, 2860 (C-H), 1705 (C=O), 1665 (C=C)

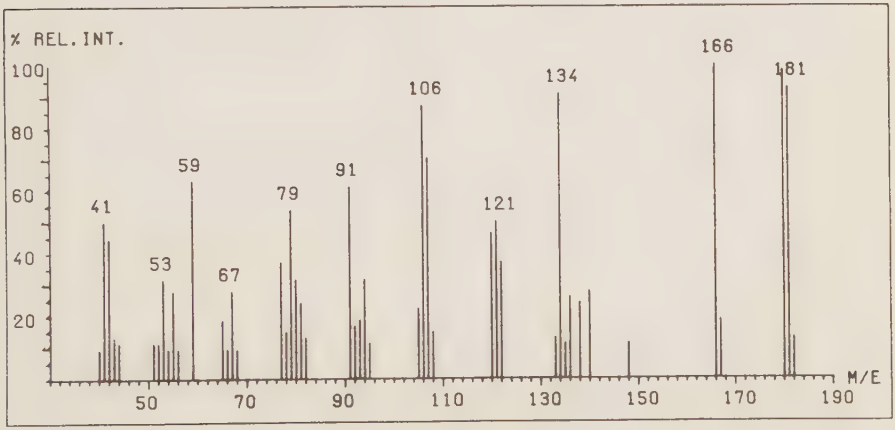


Abb. 118: Massenspektrum (70 eV) von 461

Versuch 49

Gasphasenthermolyse von 445; Darstellung von 5,5-Dimethyl-2,5-dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (461)

453 mg (2,50 mmol) 445 werden unter den in Versuch 46 beschriebenen Bedingungen in der Gasphase thermolysiert. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt in Anlehnung an Versuch 48.

Ausbeute (461) : 352 mg (1,94 mmol, 78%)

Versuch 50

Gasphasenthermolyse von 381; Darstellung von 5,5-Dimethyl-2,5-dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (461)

560 mg (2,68 mmol) 381 werden in der Gasphase bei 440 C und 10^{-4} Torr im Glasrohr (vergl. Versuch 46) thermolysiert. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt in Anlehnung an Versuch 48. Das Produkt ist identisch mit 461 aus den Versuchen 48 und 49.

Ausbeute (461) : 445 mg (2,46 mmol, 92%)

Versuch 51

Thermolyse von 419; Darstellung von 5,5-Diphenyl-2,5-dihydro-1H-azepin-1-carbonsäuremethylester (462)

1,00 g (3,27 mmol) 419 werden in einem 10 ml - Spitzkolben gegeben und in einem auf 180°C thermostatisierten Silikonölbad 2 h thermolysiert. Anschließend wird das dunkelbraune

Rohprodukt in wenig Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Es resultiert 462 als hellgelbes, viskoses Öl.

Ausbeute (462)	: 609 mg (1,99 mmol, 61 %)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.2.2
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.2.2
IR (Film; $\tilde{\nu}$(cm^{-1}))	: $\tilde{\nu}$ = 3075, 3050, 3020, 2950, 2910, 2855 (C-H), 1705 (C=O), 1650, 1595, 1575 (C=C)

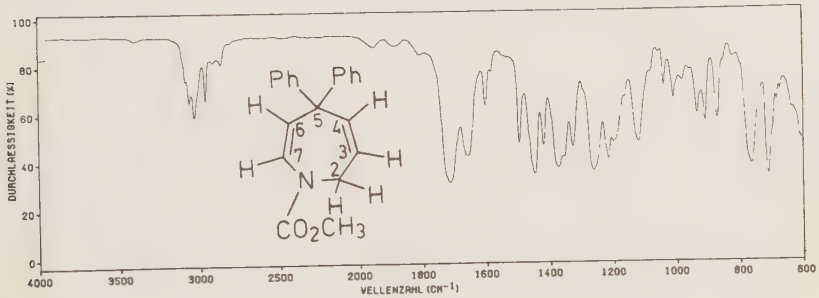


Abb. 119: IR-Spektrum von 462 (Film)

MS (70 eV) : m/e = 305 (51%, M^+), 304 (77%, $M^+ - H$), 290 (40%, $M^+ - CH_3$), 246 (28%, $M^+ - CO_2CH_3$), 230 (100%)

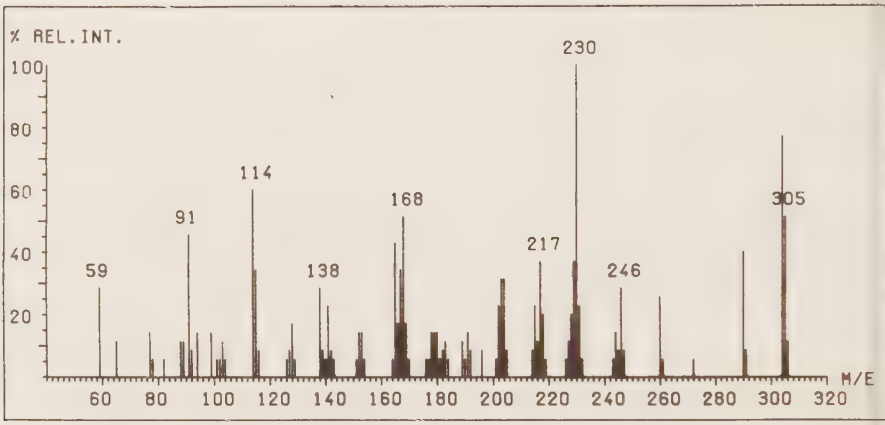


Abb. 120: Massenspektrum (70 eV) von 462

Versuch 52

Thermolyse von 427; Darstellung von 7-Fluorenyliden-2-aza-bicyclo(4.1.0)hept-4-en-2-carbonsäuremethylester (473)

500 mg (1,65 mmol) 427 werden in 75 ml absol. Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) 2 h unter N_2-Atmosphäre refluxiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelbes Öl, aus dem sich allmählich farblose Kristalle abscheiden.

Ausbeute (473)	: 345 mg (1,14 mmol, 69%)
Schmp.	: 186°C (aus Toluol)
^{1}H-NMR (Pyridin-d_5)	: s. Kapitel III.6.2.4
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.2.4
IR (KBr; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$)	: $\tilde{\nu}$ = 3050, 3000, 2950, 2890, 2855 (C-H), 1700 (C=O), 1648 (C=C)

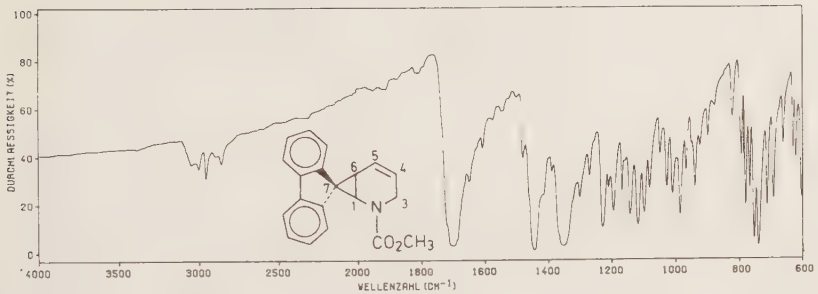


Abb. 121 : IR-Spektrum von 473 (KBr)

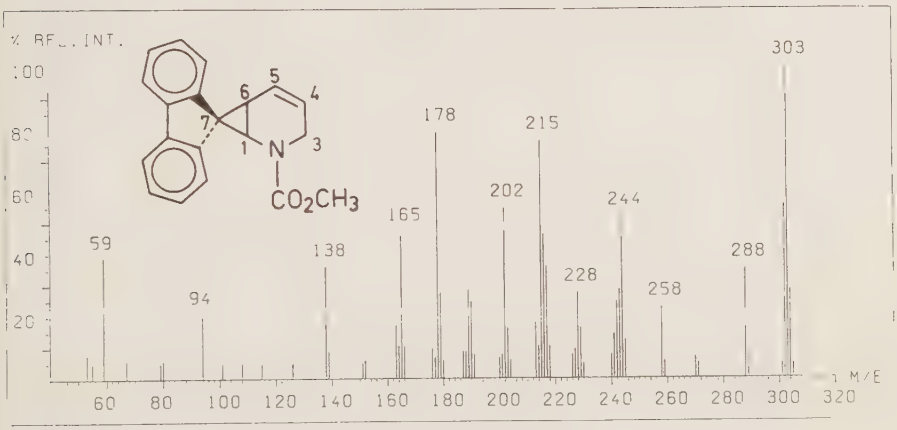


Abb. 122 : Massenspektrum (70 eV) von 473

MS (70 eV) : m/e = 303 (100%, M^+), 302 (56%, M^+ - H), 288 (35%, M^+ - CH_3), 244 (52%, M^+ - CO_2CH_3), 165 (47%, $C_{13}H_9$), 138 (36%, M^+ - $C_{13}H_9$)

$C_{20}H_{17}NO_2$	(303.36)	Ber.	C 79.18	H 5.65	N 4.62
		Gef.	C 78.96	H 5.66	N 4.56

Versuch 53

Thermolyse von 393; Darstellung von 2,5-Dihydro-1H-azepin-2-on (474)

430 mg (3,94 mmol) 393 werden in 50 ml absol. Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) unter N_2-Atmosphäre 21 h refluxiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in Ether zur Kristallisation gebracht. Es resultiert 474 in

Ausbeute (474) : 352 mg (3,22 mmol; 81%)
Schmp. : 51°C (aus Toluol)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.1
IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3440 (N-H), 2980, 2840(C-H), 1650 (C=O), 1590 (C=C)
MS (70 eV) : m/e = 109 (95%, M^+), 80 (100%, M^+ - CHO), 66 (30%, M^+ - HNCO), 53 (78%)

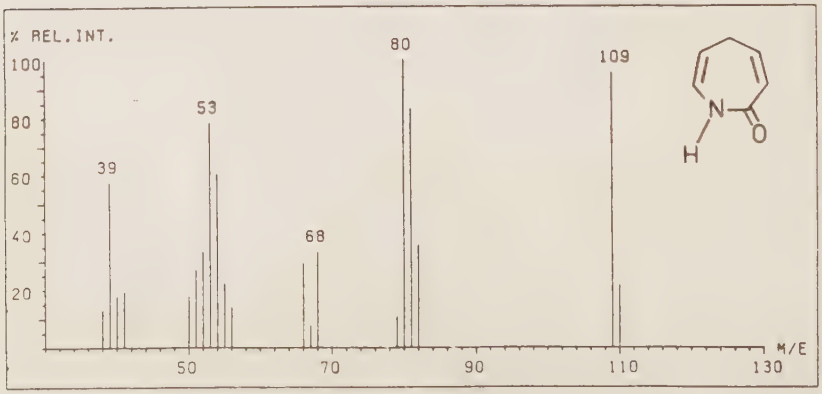


Abb. 123: Massenspektrum (70 eV) von 474

C_6H_7NO	(109.13)	Ber.	C 66.04	H 6.47	N 12.84
		Gef.	C 65.52	H 6.52	N 12.90

Versuch 54

Thermolyse von 394; Darstellung von 1-Methyl-2,5-dihydro-1H-azepin-2-on (475)

300 mg (2,43 mmol) 394 werden in 50 ml absol. Xylol (Isomerengemisch; Sdp.: 143°C) 25 h unter N_2-Atmosphäre 25 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Aus dem Rückstand läßt sich 475 in Form farbloser Nadeln sublimieren (40 C/0.02 Torr).

Ausbeute (475)	: 210 mg (1,71 mmol, 70%)
Schmp.	: 28°C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	: s. Kapitel III.6.3.1
IR (Film; $\tilde{\nu}$(cm^{-1}))	: $\tilde{\nu}$ = 3010, 2980, 2840 (C-H), 1650 (C=O), 1590 (C=C)

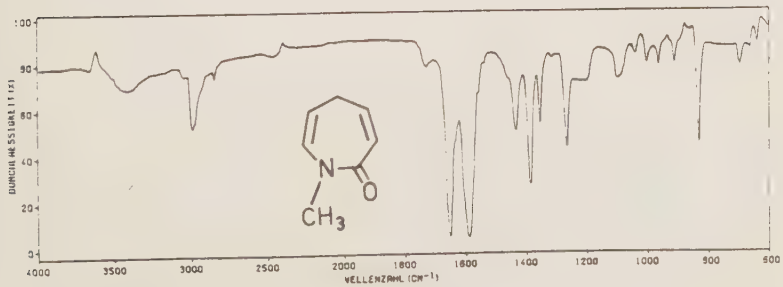


Abb. 124 : IR-Spektrum von 475 (Film)

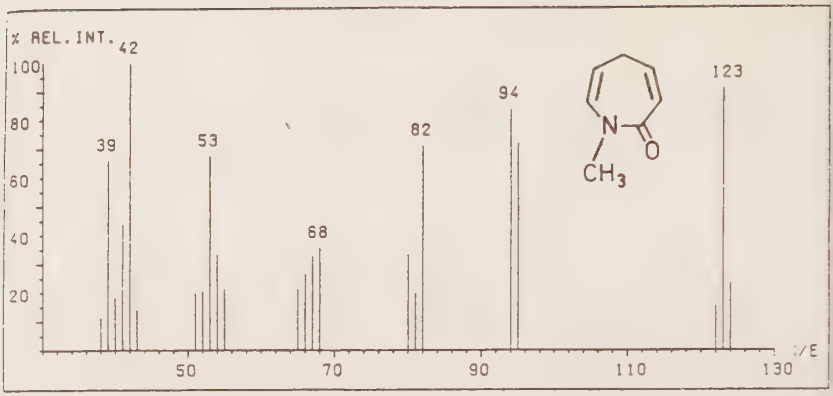


Abb. 125 : Massenspektrum (70 eV) von 475

MS (70 eV) : m/e = 123 (91%, M^+), 94 (84%, M^+ - CHO), 66 (26%, M^+ - CH_3NCO), 57 (67%)

C_7H_9NO (123.16)	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
	Gef.	C 67.13	H 7.57	N 11.28

Versuch 55

Thermolyse von 395; Darstellung von 1-Isopropyl-2,5-dihydro-1H-azepin-2-on (476)

1,00 g (6,61 mmol) 395 werden unter den im Versuch 54 angegebenen Bedingungen thermolysiert. Die Reaktion ist nach 20 h beendet. Die Aufarbeitung des der Thermolyselösung erfolgt ebenfalls gemäß Versuch 54. Es resultier 476 in Form kleiner, farbloser Prismen.

Ausbeute (476) : 874 mg (5,78 mmol, 87%)

Schmp. : 55°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.1

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.1

IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3050, 2970, 2920 (C-H)
1650 (C=O), 1590 (C=C)

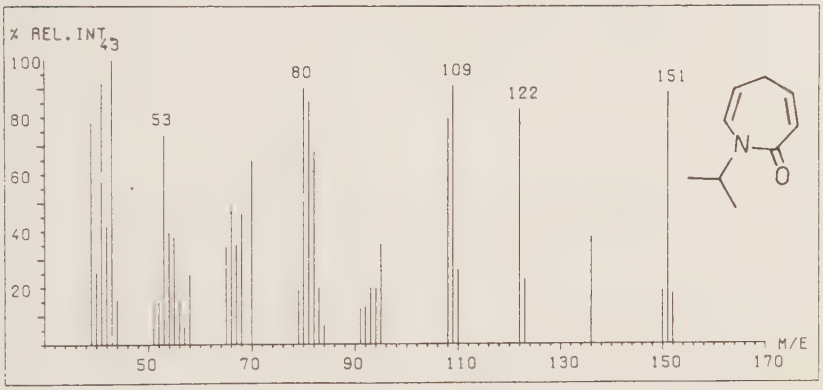


Abb. 126 : Massenspektrum (70 eV) von 476

MS (70 eV) : m/e = 151 (89%, M^+), 122 (83%, M^+ - CHO), 109 (91%, M^+ - C_3H_6), 80 (90%), 70 (65%), 66 (M^+ - $(CH_3)_2CHNCO$), 53 (74%), 43 (100%)

$C_9H_{13}NO$	(151.21)	Ber.	C 71.49	H 8.67	N 9.23
		Gef.	C 71.13	H 8.90	N 9.08

Versuch 56

Hochtemperaturthermolyse von 394; Darstellung von 1-Methyl-2,3-dihydro-1H-azepin-2-on (480)

In einem Glasbombenrohr (ID = 2 mm, Wandstärke: 3 mm) werden 200 mg (1,63 mmol) 394 unter Argon-Atmosphäre eingeschmolzen und 90 min in einem auf 200°C heißen Ölbad thermolysiert. Anschließend wird der Bombeninhalt in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert. 480 resultiert als farbloses Öl, das durch Kugelrohrdestillation (65°C/0.01 Torr) gereinigt werden kann.

Ausbeute (480) : 118 mg (0,96 mmol, 59%)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.4
IR (Flim; $\tilde{\nu}(cm^{-1})$) : $\tilde{\nu}$ = 3040, 2980, 2930, 2880 (C-H), 1680 (C=O), 1585 (C=C)
MS(70 eV) : m/e = 123 (94%, M^+), 94 (34%, M^+ - CHO), 66 (35%, M^+ - CH_3-NCO), 42 (100%)

C_7H_9NO	(123.16)	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
		Gef.	C 68.17	H 7.57	N 11.29

Versuch 57

Hochtemperaturthermolyse von 395; Darstellung von 1-Isopropyl-2,3-dihydro-1H-azepin-2-on (481)

420 mg (2,78 mmol) 395 werden wie in Versuch 56 beschrieben thermolysiert. 481 fällt als farbloses Öl an, das durch Kugelrohrdestillation (70°C/0.01 Torr) gereinigt werden kann.

Ausbeute (481) : 310 mg (2,05 mmol, 74%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.4

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : s. Kapitel III.6.3.4

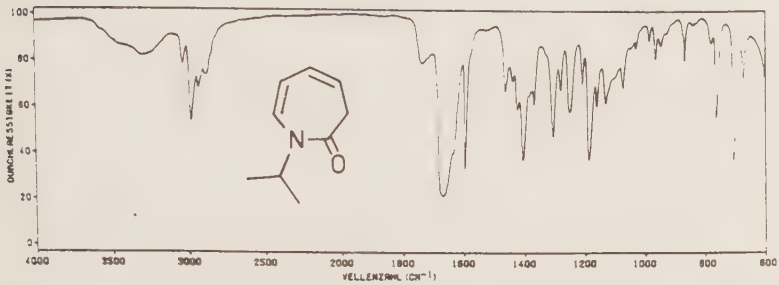


Abb. 127 : IR-Spektrum von 481 (Film)

IR (Film; $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]) : $\tilde{\nu}$ = 3030, 2970, 2930, 2880 (C-H), 1670 (C=O), 1590 (C=C)

MS (70 eV) : m/e = 151 (98%, M^+), 136 (41%, $M^+ - CH_3$), 122 (25%, M^+ -CHO), 109 (100%), 80 (100%), 66 (78%, $M^+ - (CH_3)_2CHNCO$)

$C_9H_{13}NO$	(151.21)	Ber.	C 71.49	H 8.67	N 9.23
		Gef.	C 69.76	H 8.40	N 10.03

VI. ANHANG

Anhang 1

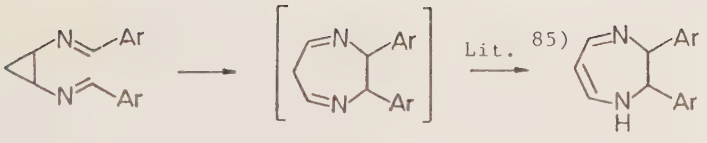
Aufbau heterocyclischer Siebenringe mit Hilfe kleiner Ringsysteme

Die von E.VOGEL beobachtete Divinylcyclopropan-Umlagerung zum Cyclohepta-1,4-dien [66,67] findet ihre Analogie in der Synthese von Dihydroheteroepinen [68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82] (s. Schema 1), wobei die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß in der Reihenfolge X = N-CH_3 < X = CH_2 < X = O ansteigt [70]. Cis-Divinylheterocyclopropane [68,72,73,74,75,76] erweisen sich dabei, ebenso wie ihre carbocyclischen Vertreter [67,83], als deutlich reaktiver. Die Ursache hierfür ist u.a. in der Konformation zu suchen, die im Falle der cis-Isomeren den Übergangszustand der Cope-Umlagerung [84] begünstigt. Bei der Thermolyse der entsprechenden trans-Verbindungen fallen gleichfalls Dihydroheteroepine an [73,74,75,76,85], doch erfordert dieser Prozeß, für den zunächst eine trans $\rightleftarrows$ cis-Isomerisierung postuliert wird [73,74,76,83,85,86,87], drastischere Bedingungen.

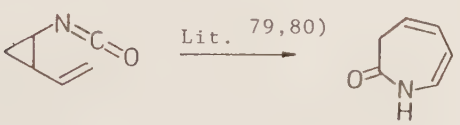
51		52	X = CH_2 [66,67]
53		54	X = N-R [68,70]
55		56	X = O [71,72,73,74,75]
57		58	X = S [76]
59		60	X = SO_2 [77,78]

Schema 1

61 62 (21)



63 64 65 (22)



66 67 (23)

68 69 (24)

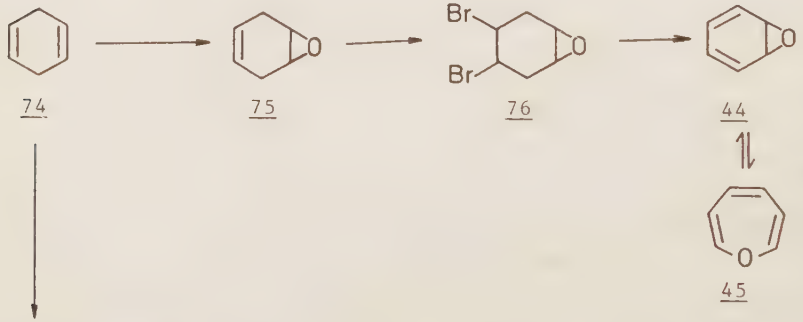
70 71 (25)

Sind die beiden terminalen Olefin-Kohlenstoffatome in 59a über eine σ-Bindung miteinander verbunden, so gelangt man zum Norcaradien-System 72. Dieses befindet sich im Gleichgewicht mit dem ringerweiterten Isomeren 73, wobei der Schwerpunkt des Gleichgewichts im carbocyclischen Fall fast ausschließlich auf der Seite des Cycloheptatriens liegt [88]. Das Gleichgewicht ist stark abhängig von der Art und Anzahl der Substituenten [88,89] sowie der Ringheteroatome [73,90].

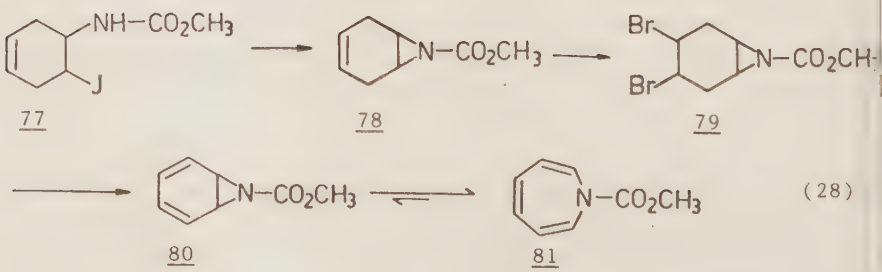
72 73 (26)

Als treibende Kraft für das im allgemeinen vorherrschende Bestreben der Norcaradiene, in die ringerweiterte Form überzugehen, dürfte auch hier der Verlust an Ringspannung anzusehen sein. Hiervon macht eine Vielzahl von Heteroepinsynthesen Gebrauch, indem entsprechende Norcaradiene als isolierbare Zwischenstufen aufgebaut oder als kurzlebige Intermediate postuliert werden.

Geeignete Hetero-Norcaradienderivate sind auf verschiedenen Wegen darstellbar. Die klassische Methode von E.VOGEL zur Synthese von Oxepin 45 [91] kann auch auf die Darstellung von Azepinderivaten übertragen werden [92,93] (G1.28).

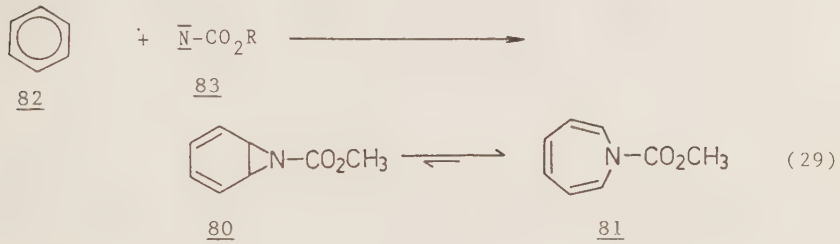


74 75 76 44 45 (27)

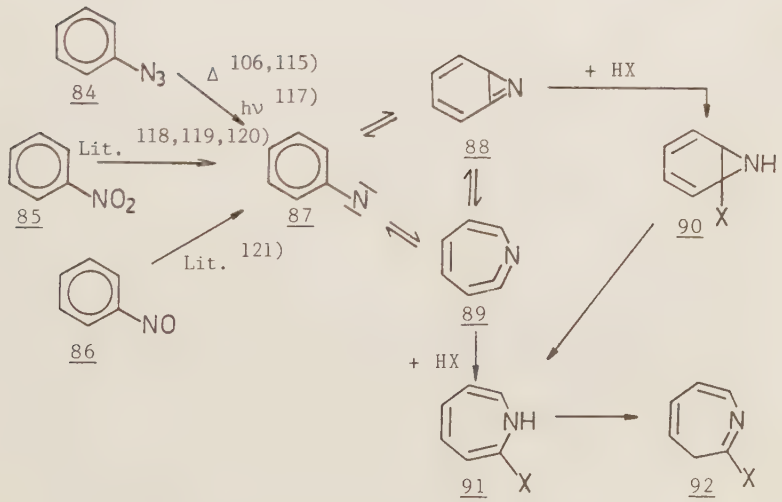


77 78 79 80 81 (28)

Die Addition der durch Thermolyse [94,95] oder Photolyse [96,97,98,99] organischer Azide generierbaren Acylnitrene an Aromaten wie z.B. Benzol führt ebenfalls zu 7-Aza-norcaradienderivaten. Arylnitrene, die auf den im Schema 3 aufgezeigten Wegen zugänglich sind, erfahren eine intramolekulare Cyclisierung, wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines anellierten Azirins 80. In Gegenwart von Aminen [100,101,102,103,104,105,106], Alkoholen [107,108,109], Kaliummethanolat/Methanol [110,111], Essigsäure [112,113], Kaliumhydroxid [114] oder Schwefelwasserstoff [104] werden über ein 1H-Azepin die 3H-Azepine 92 bzw. deren Folgeprodukte erhalten.



82 83 80 81 (29)



84 85 86 87 88 89 90 91 92

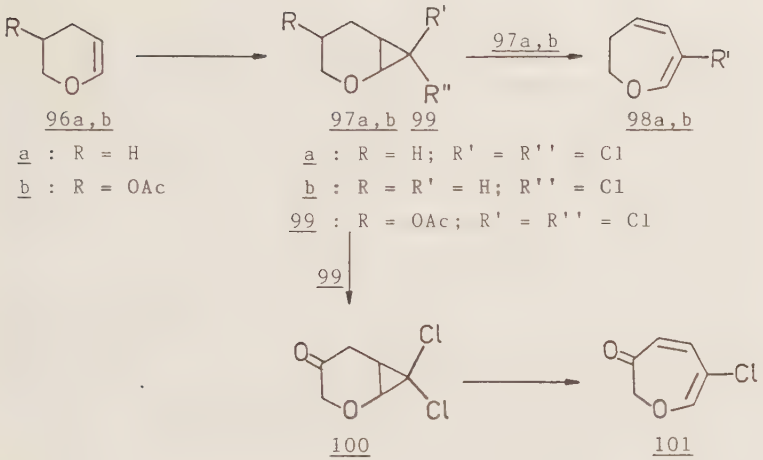
Schema 2

Die wenn auch nur intermediäre Existenz von 88 wurde frühzeitig postuliert [101,102]. Neuere Arbeiten aus dem Arbeitskreis von O.L.CHAPMAN lassen jedoch statt dessen auf die Beteiligung der ungewöhnlichen Zwischenstufe 81 schließen [122,123], doch könne analoge Ergebnisse nicht auf Naphthylnitren übertragen werden Hier wird das Auftreten sowohl des Azirinderivates als auch de cyclischen Ketimins diskutiert [124,125].
Eine weitere Variante der intramolekularen Nitrenaddition geht von dem Kohlensäureesterazid 93 aus [126]. Dessen Thermolyse führt über das intermediäre Nitren zum Azanorcaradien 94. Die anschließende Valenzisomerisierung ergibt ein lactonring-anelliertes 1H-Azepin 95 (G1.30).

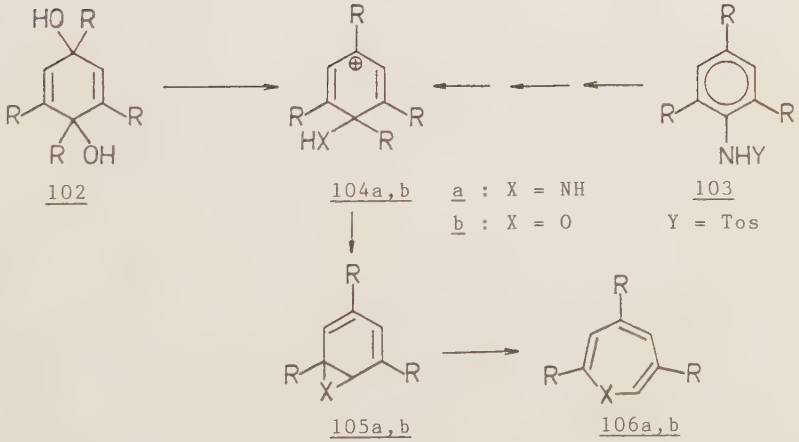
(30)

93 94 95

An dieser Stelle soll auf zwei Dihydrooxepin-Synthesen hingewiesen werden. Zwar verlassen sie den hier im Zusammenhang mit Heteroepin-Synthesen über Heteronorcaradien-Derivate besproche Rahmen, doch rechtfertigt zum einen das allgemeine Synthese-prinzip ('6 + 1 → 7'; s.a. G1.29), zum anderen die strukturel Verwandtschaft der Zwischenstufen (Aufbau eines Norcaran-Gerü ihre Erwähnung im Zuge dieses Darstellungsweges. Ausgehend vo den Dihydropyranen 96a (R = H) und 96b (R = OAc) gelangt man durch Carben-Addition zu den bicyclischen Verbindungen 97 [127] 99 bzw. 100 [128], welche durch baseninduzierte Eliminierung den Dihydrooxepinen 98 bzw. 101 umlagern.



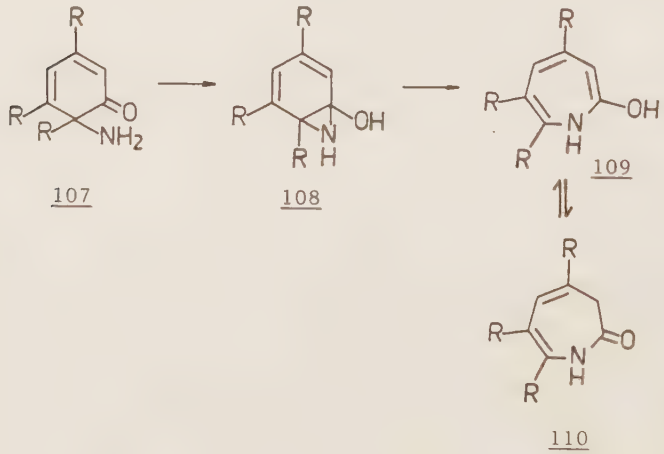
Schema 3



Schema 4

Das mesomeriestabilisierte Cyclohexadienylkation 104 steht im Mittelpunkt einer weiteren interessanten Heteronorcaradien-Heteroepin-Synthese. Während 104a (X = O) durch säurekatalysierte Dehydratisierung des Diols 102 zugänglich ist [129,130], kann 104b (X = N-Tos) über eine mehrstufige Reaktionsfolge aus dem Anilinderivat 103 erhalten werden [131]. Deprotonierung von 104 führt zur gewünschten Norcaradien-Struktur, die wiederum nach bekanntem Muster zum Heteroepin umlagert.

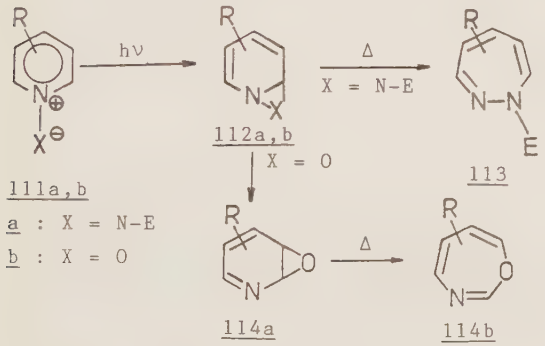
Nach einem ähnlichen Schema lassen sich Azepionone aus linear konjugierten 6-Amino-cyclohexadienonen ('o-Chinamine') wie zum Beispiel 107 darstellen (G1.31) [132,133,134,135,136,137]. Bereits unter recht milden Bedingungen (Erwärmen auf 80°C) lagert sich 108 vollständig in das Azepinon 99 um [137].



107 108 109 110 (31)

1,7-Diazanorcaradiene 112a können photochemisch aus den Pyridin-N-imiden 111a (X = N-E) intermediär erzeugt werden [138,139]. Ausgehend von substituierten Pyridinen sind auf diesem Wege, der über einen angeregten Singulett-Zustand von 111a verläuft [140,141], eine Vielzahl von 1H-1,2-Diazepinen 113 beschrieben worden. Das Verfahren versagt jedoch bei der Synthese des unsubstituierten 1H-1,2-Diazepins. Die präperative Bandbreite der Syntheseroute wird in umfangreichen Übersichtsartikeln vorgestellt [141,142,143,144].

Pyridin-N-oxide 111b (X = O) reagieren nicht analog. Zwar bildet sich zunächst das erwartete Oxaziridin 112b, doch erfolgt erst nach einer Walk-Umlagerung [145,146] die Ringöffnung zum 1,3-Oxazepin 114b [147,148,149,150,151,152,153]. Auch hier versagt diese Reaktionsfolge bei der Darstellung des Grundkörpers [154].

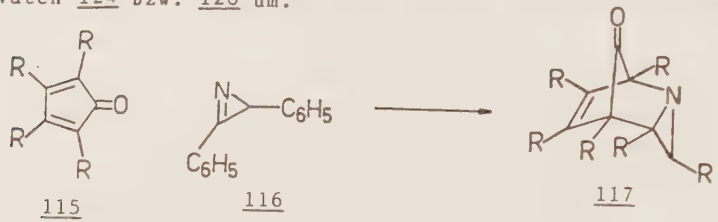


Schema 5

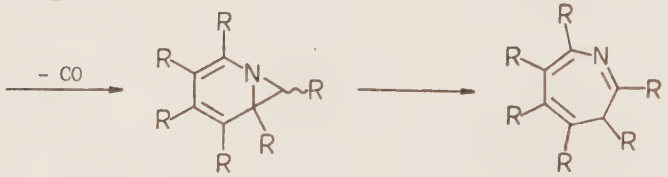
Als weiterer Einstieg in das Norcaradien-System erweist sich die Diels-Alder-Reaktion als geeignet. An Hand zweier Strategien konnte die Nutzbarkeit der Methode gezeigt werden.
Die Addition von 2,3-Diphenylazirin 116 an Cyclopentadienon 115 führt zum endo-Addukt 117, welches unter den Reaktionsbedingungen Kohlenmonoxid abspaltet. Die Isomerisierung des 1-Azanorcaradiens

118 ergibt das 3H-Azepinderivat 119 [155,156,157].

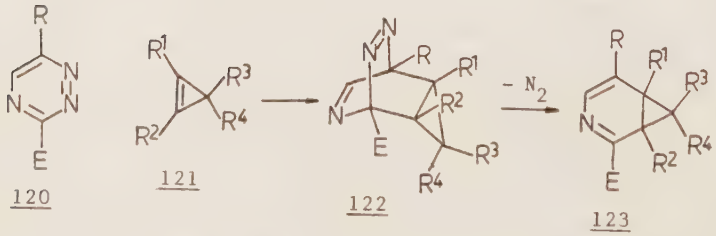
Andererseits lassen sich Heteroatome auch über die Dien-Komponente einführen. So addieren Cyclopropene an Triazine 120 [158,159,160,161] und Tetrazine 125 [159,162,163,164,165]. Die Primäraddukte lagern nach Stickstoffeliminierung über die entsprechenden Azanorcaradiene 123 bzw. 127 zu den Azepin- bzw. Diazepinderivaten 124 bzw. 128 um.



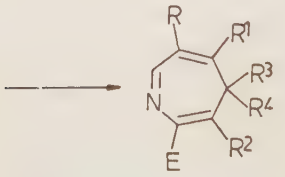
115 116 117



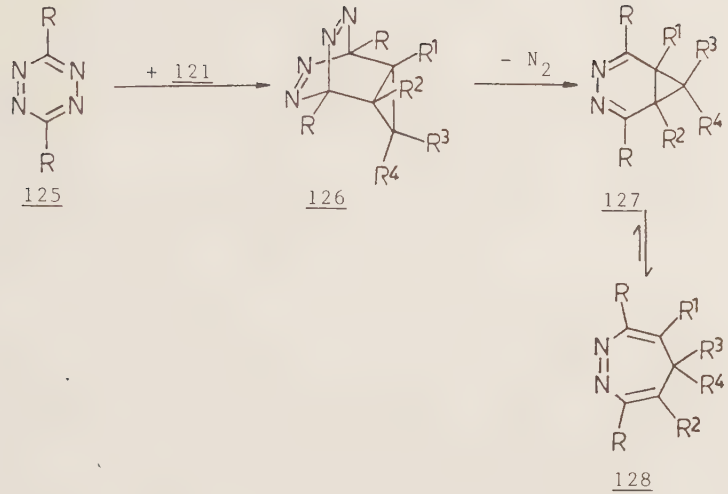
118 119 (32)



120 121 122 123

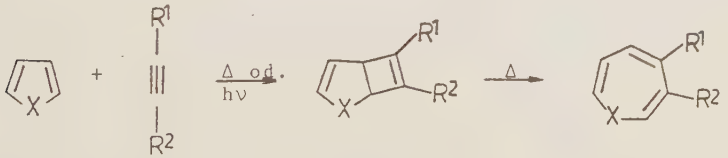


124 (33)

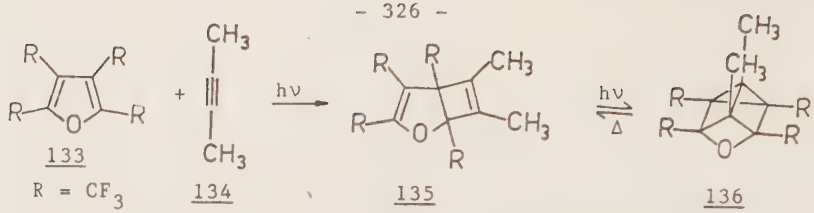


125 126 127 128 (34)

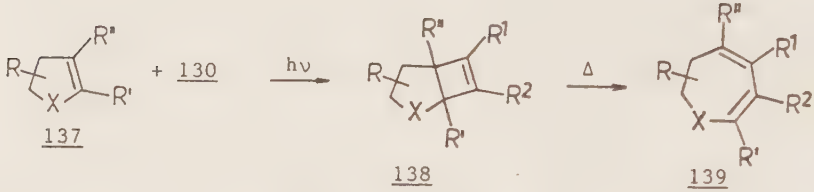
Ein gänzlich anderer Zugang zum Heteroepin-System wird in Gl.35 vorgestellt. Hier steht nicht mehr das Norcaradien-Analoge als Precursor im Vordergrund, vielmehr verläuft dieser Reaktionspfad über das Hetero-bicyclo(3.2.0)heptan-Gerüst wie z.B. 131. Sein Aufbau sollte durch photochemische oder nicht konzertierte thermische (2+2)-Cycloaddition von Acetylen-Derivaten an fünfgliedrige Heteroarene gelingen, jedoch ist dieses Verfahren nur in einigen Fällen benzoanelierter Vertreter wie Indol [166,167,168], Benzo-(b)-furan [169,170] und Benzo-(b)-thiophen [171] mit Erfolg angewendet worden. Die aceton-sensibilisierte Bestrahlung von Tetrakis-(trifluormethyl)furan 133 in Gegenwart von 2-Butin ergibt zwar das (2+2)-Addukt 135, das bei Bestrahlung zum Tetracyclus 136 isomerisiert [172].



129 130 131 132 (35)



133 R = CF_3 134 135 136 (36)



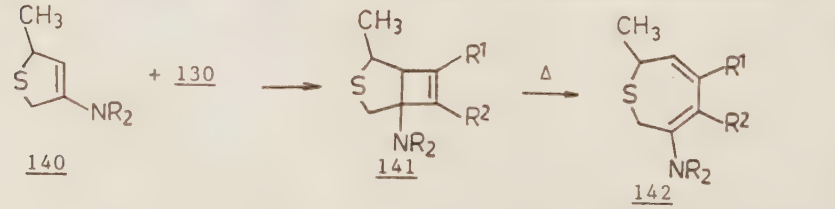
137 138 139 (37)

X	R'	R''	R^1	R^2	Lit.
N-Tos	$N=P(Ph)_3$	E**)	H,E	E	178
$N-CH_3$	$S-CH_3$	H	E	E	176,177
O	NR_2	E*)	H,E	E	174
O	$N=P(Ph)_3$	E*), CN	H,E	E	175
S	$N=P(Ph)_3$	E*)	H,E	E	175
S	H	NR_2	E	H,E	173

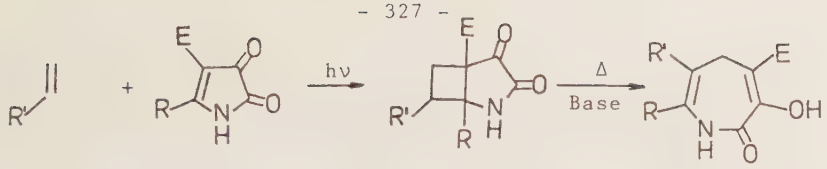
E = CO_2CH_3; *) E = $CO_2C_2H_5$; **) E = CO_2CH_3, $CO_2C_2H_5$

Vielversprechender erscheinen die Resultate, wenn von den dihydrierten Heterocyclen ausgegangen wird. Gleichwohl bleibt eine allgemeine präparative Anwendung dieses '5+2→7'-Prinzips sehr begrenzt. Literaturbekannte Beispiele beschränken sich auf ADM [173,174,175,176,177,178] und Propiolsäureester [173,174,175,17] als Acetylenkomponente. Auch eine Enamin- [173,174,176,177] bzw. Imin-Funktion [175,178] im Heterocyclus wie im Carbocyclus (X = CH [179,180]) erscheint essentiell [181,182].

2,5-Dihydrothiophene 140 lassen sich ebenfalls zur Dihydrothiepinsynthese einsetzen, jedoch ist die präperative Nutzbarkeit von den das Schwefelatom flankierenden Substituenten abhängig [173,183]

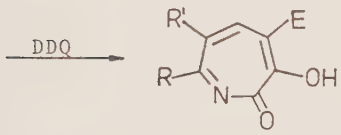


140 141 142 (38)



143 144 145 146

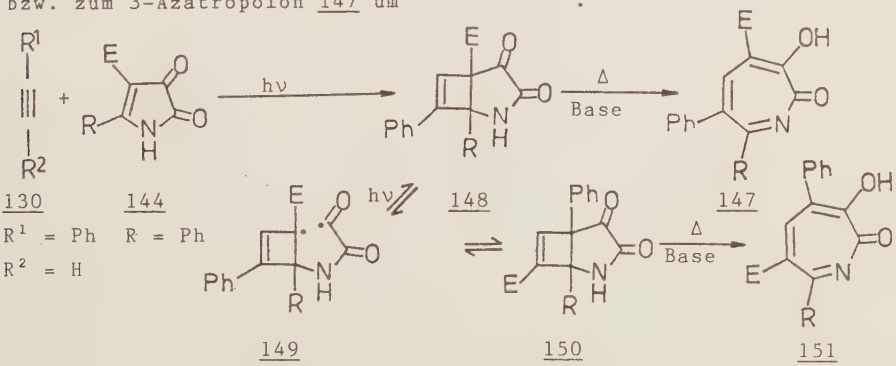
R' = Et, Ph, OEt, OAc, SPh; R = Ph



(39)

147

Verschiedene Wege zum Azatropolon-System sind im Arbeitskreis von T.SANO untersucht worden. Im Mittelpunkt standen dabei stets die 2-Azabicyclo(3.2.0)heptan-3,4-dione 145 bzw. 148. Während 145 leicht aus dem cyclischen Enamin 144 durch Photoaddition eines Olefins zugänglich ist [184,185], gestaltet sich die Darstellung des ungesättigten Derivats komplizierter. Zum einen ist 148 unter analogen Reaktionsbedingungen nicht immer isolierbar [186], zum anderen isomerisiert 148 bei Bestrahlung über das mesomeriestabilisierte Diradikal 149 zum Bicyclus 150 [186,187]. Sowohl 145 als auch 148 bzw. 150 lagern thermisch in Gegenwart einer Base (Triethylamin oder DBU) zum Dihydrotropolon 146 bzw. zum 3-Azatropolon 147 um [186,187,188].

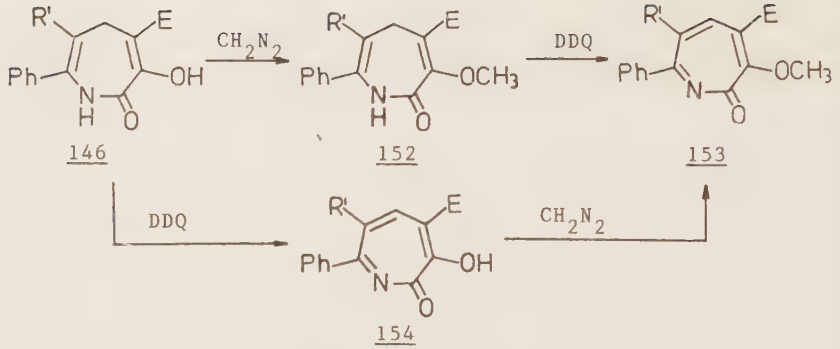


130 144 149 148 150 147 151

R^1 = Ph R = Ph

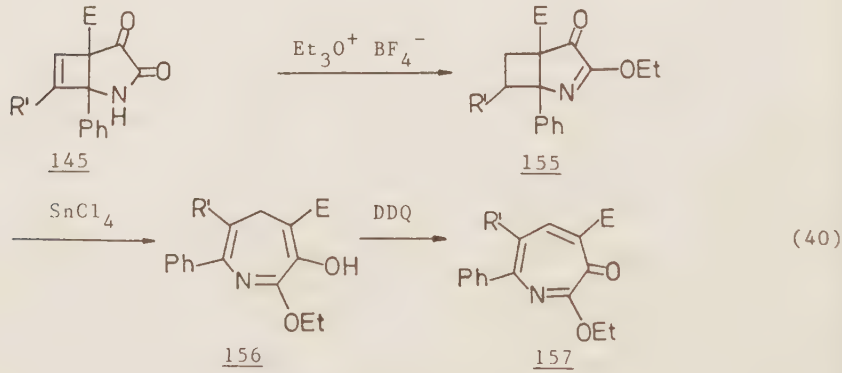
R^2 = H

Schema 6



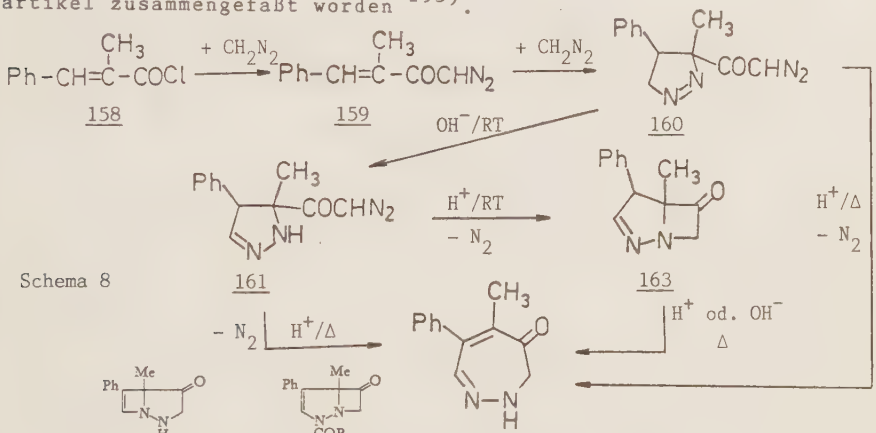
Schema 7

Methylierung von Dihydrotropolon 146 mittels Diazomethan und anschließende Oxidation mit DDQ führt ebenso zum 2-Azatropon 153 wie die umgekehrte Reaktionsfolge (146 → 154 → 153; Schema 7) [189]. 3-Azatropone 157 sind durch Alkylierung der bicyclischen Verbindung 145 mit anschließender lewissäurekatalysierter Ringerweiterung und Oxidation mit DDQ zugänglich (G1.40) [189].

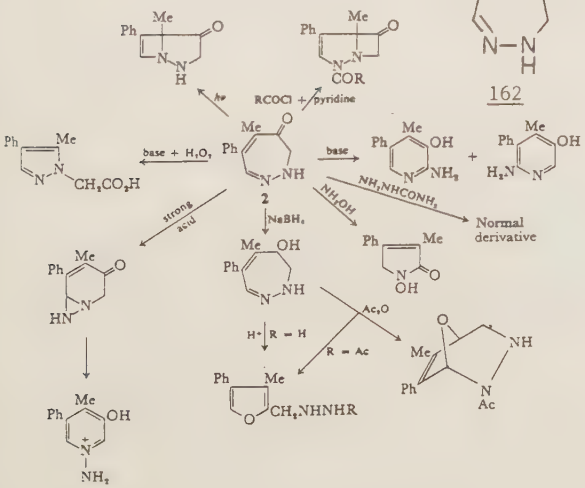


(40)

Ein ungewöhnlicher Weg zum 1,2-Diazepin-System über 1,2-Diazabicyclo(3.2.0)heptan-6-on 163 wurde von J.A.MOORE vorgestellt. Zweimalige Umsetzung des α-Methyl-zimtsäurechlorids 158 mit Diazomethan ergibt das 3-Diazoacetyl-3-methyl-4-phenyl-Δ^1-pyrazolin 160 [190]. Basenkatalysierte Isomerisierung führt zum Δ^5-Pyrazolin 161 [191,192]. Erwärmen von 160 [193] oder 161 [192,193] in Essigsäure ergibt das Diazepinon 162. Läßt man jedoch das Δ^5-Pyrazolin einige Zeit bei Raumtemperatur in Essigsäure stehen, so resultiert die bicyclische Verbindung 163, welche beim Erwärmen in schwach sauren oder basischen Bedingungen ebenfalls zu 162 isomerisiert [191]. Die vielseitige Chemie des 6,7-Dihydro-5-methyl-4-phenyldiazepin-6-on zeigt Schema 9 [194] und ist teilweise in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden [195].

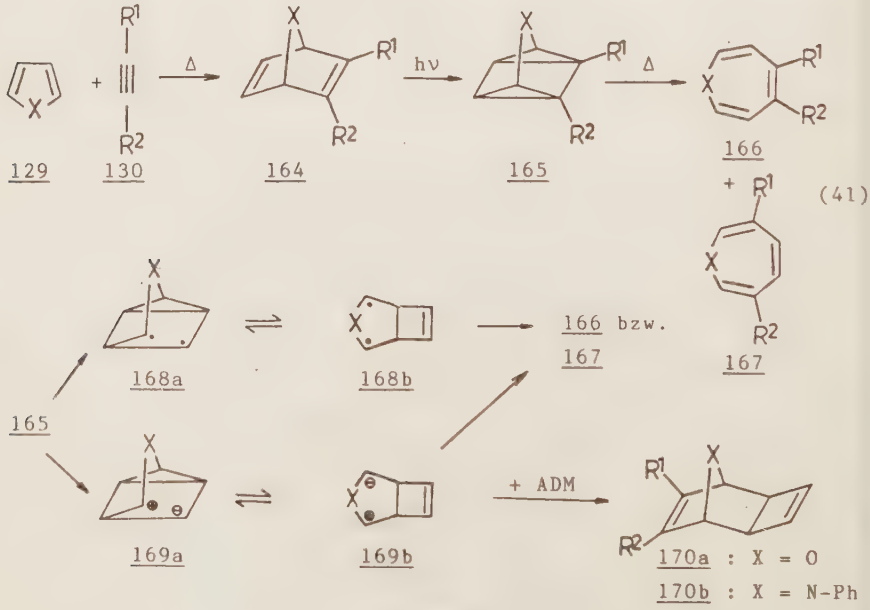


Schema 8



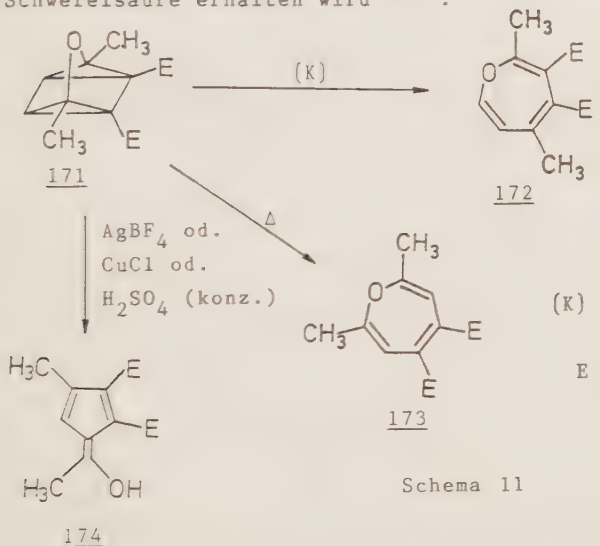
Schema 9 [194]

Gl.41 beschreibt ein weiteres Beispiel für das Aufbauprinzip '5+2→7'. 7-Heteronorbornadiene 164 lassen sich durch Umsetzung von Heterocyclopentadienen 129 mit aktivierten Acetylenderivaten im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion darstellen [196]. Die anschließende Bestrahlung führt zu den 3-Heteroquadricyclanen 165, welche thermisch zu den Oxepin- [197,198,199,200,201] (X = O) bzw. Azepinderivaten [202,203,204,205,206,207] (X = N-R) umlagern. Obgleich für die Isomerisierung 165 → 166 bzw. 167 eine konzertierte $-({}_{\pi}2s + {}_{\pi}2a + {}_{\pi}2a)$-Cycloreversion prinzipiell nicht ausgeschlossen werden kann [200], sprechen experimentelle Befunde und MO-theoretische Betrachtungen mehr für einen schrittweisen Mechanismus [208]. Die in Frage kommenden biradikalischen [198,200,207,208] und zwitterionischen [200,209,210] Zwischenstufen wurden postuliert. Für die letzteren spricht der Befund, daß bei der Thermolyse von C-unsubstituierten 3-Aza- [209] und 3-Oxaquadricyclanen [210] in Gegenwart von überschüssigem ADM, einem effizietem Dipolarophil, die Abfangprodukte 170a bzw. 170b nachgewiesen werden konnten (Schema 10).

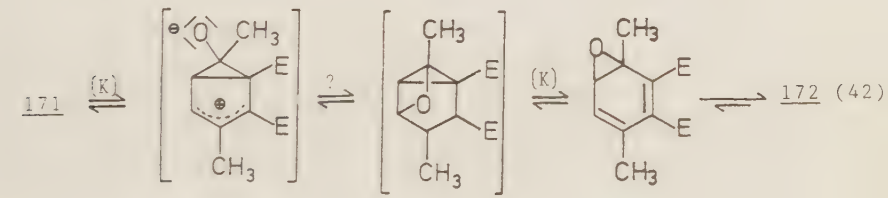


Schema 10

Unter dem Einfluß bestimmter Pt(II)- bzw. Rh(I)-Katalysatoren lagert das 3-Oxaquadricyclan 171 bevorzugt zum Oxepin 172 um [213, 214], einem Isomeren desjenigen Oxepins 173, das nach thermischer Behandlung von 171 isoliert werden kann. Für den Mechanismus der Reaktion 171 → 172 wird ein Verlauf über das tricyclische Oxetan 176 angenommen, welches mit Unterstützung der Übergangsmetallkatalysatoren zum Oxanorcaradien → Oxepin-System führt.[213,214]. In Anwesenheit von $AgBF_4$ oder CuCl hingegen resultiert aus 171 das 6-Hydroxyfulven 174 [215], das auch durch Erwärmen des 3-Oxaquadricyclans in Gegenwart katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird [216].



Schema 11



Zum gleichen Aufbauprinzip gehört eine Syntheseroute, die vom Vinylaziridin 178 ausgeht. A.HASSNER und Mitarbeiter konnten durch Umsetzung von 178 mit ADM bei Raumtemperatur das Dihydroazepin 179 in hohen Ausbeuten (>90%) darstellen (G1.43) [211,212]. Interessant ist, daß unter drastischeren Bedingungen (80°C) auch elektronenarme Olefine des Typs 143 an 178 addieren und zu den Tetrahydroazepinen 180 führen (G1.44) [211,212]. Als Mechanismus dieser Reaktion wird im ersten Schritt eine Michael-Addition wahrscheinlich gemacht, jedoch schließen die Autoren einen konzertierten Mechanismus im Sinne einer (4+2)-Cycloaddition, in der das Vinylaziridin als Butadienäquivalent dient, nicht aus.

(43)

178 130 179

$R^1 = R^2 = CO_2CH_3$

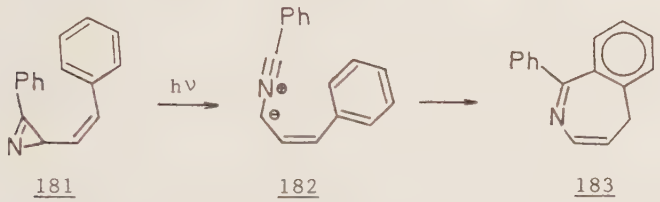
(44)

178 143 180

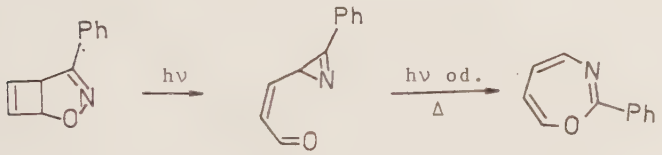
$R' = CN, CO_2Et, SO_2Ph$

Die Bedeutung kleiner Ringsysteme für den Aufbau heterocyclischer Siebenringe wird auch in den folgenden Beispielen deutlich. Das 3-Phenyl-2-styryl-2H-azirin 181 ringerweitert bei photochemischer Anregung über das Ylid 182 [217] zum Benzazepin 183 [218]. 2H-Azirine des Typs 185 bzw. 189, darstellbar durch Bestrahlung cyclobutenanellierter Dihydroisoxazole 184 [219,220] oder durch Azid-Addition an Pyrylium-kationen 187 mit darauffolgender Stick-

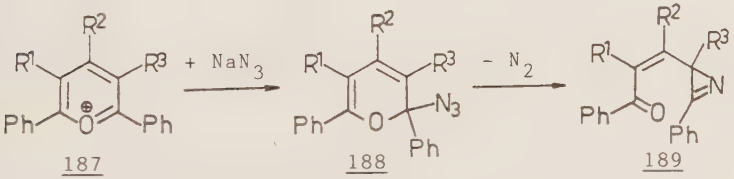
stoff-Eliminierung [221,222], lassen sich ebenfalls thermisch oder photochemisch zu den Oxazepinen 186 [219,220] bzw. 190 [221,222] umlagern.



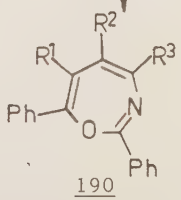
181 182 183 (45)



184 185 186 (46)

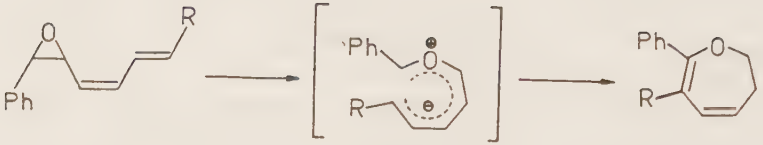


187 188 189



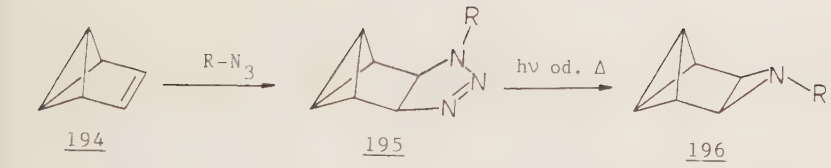
190 (47)

Auch die Ringspannung der Hexatrienoxide 191 wird zur Ringerweiterung genutzt. Bei Temperaturen über 150° C entstehen somit, wahrscheinlich über die dipolare Zwischenstufe 192, die Dihydrooxepine 193 [223].

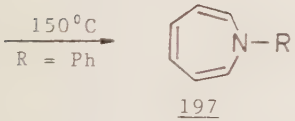


191 192 193 (48)

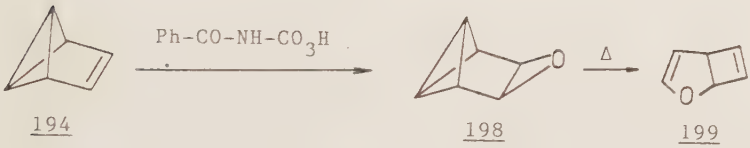
Die interessanten chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des Benzvalens (Tricyclo(3.1.0.$0^{2,6}$)hex-3-en) 194, eines Benzolisomeren, wurden im Arbeitskreis M.CHRISTL untersucht [224,225].
Die Reaktivität der Doppelbindung zusammen mit der Ringspannung des Systems gestattet auch hier die Synthese von Heteroepinen. Ausgehend von 194 wird zunächst das 7-Heterotetracyclo(4.1.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$)heptan-Gerüst aufgebaut. Dabei werden konventionelle Wege beschritten. So führt die Addition organischer Azide an 194 zu den Triazolinen 195, die bei Bestrahlung oder beim Erwärmen unter Stickstoffverlust in die Aziridine 196 übergehen [224,226,227].
Die thermische Valenzisomerisierung von 196 zum Azepin 197 (R = Ph) gelingt bei 150°C.
Zur direkten Darstellung des Epoxids 198 mittels Peroxysäuren erweist sich nur Benzoylperoxycarbaminsäure als geeignet [228].
Die Thermolyse von 198 verläuft über das 2-Oxabicyclo(3.2.0)-hexa-3,6-dien 199 [224] und führt letztlich zum Oxepin-Oxanorcaradiensystem [228].
Ein neueres, von M.U.BOMBALA und S.V.LEY publiziertes Verfahren [229] zur Synthese von Thiiranen diente zur Darstellung des 7-Thiatetracyclo(4.1.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$)heptans 202 [224]. Danach werden olefinische Doppelbindungen von N-(chlorthio)succinimid 200 elektrophil angegriffen. Die reduktive Aufarbeitung des Adduktes läßt das Thioepoxid, in diesem Fall 202, ein Valenzisomeres des Thiepins, entstehen.
Die Problematik der Darstellung (unsubstituierter) Thiepine wurde bereits an mehreren Stellen angedeutet. Sie soll gegen Ende dieses Kapitels nochmals eingehender besprochen werden.



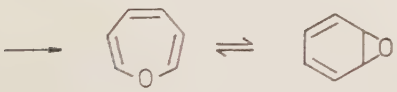
194 195 196



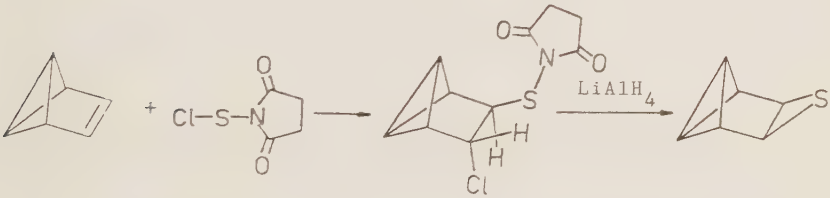
197 (49)



194 198 199

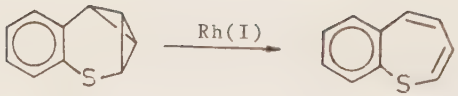


45 44 (50)



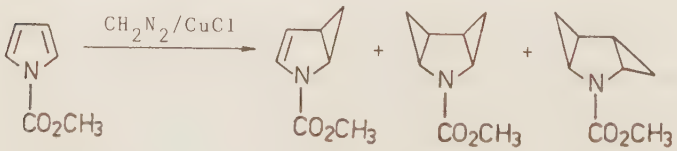
194 200 201 202 (51)

Im 4,5-Benzo-3-thiatricyclo(4.1.0.$0^{2,7}$)heptan 203 [230] ist das konjugierte Dienfragment des Siebenringes in Form des Bicyclo-(1.1.0)butans ebenfalls bereits latent vorhanden (s.a. G1.6). Die Rh(I)-katalysierte Isomerisierung [232] zum Benzothiepin 204 [231] überrascht daher nicht. Dieses Verfahren konnte auf die Synthese weiterer methyl-, formyl- und methoxycarbonylsubstituierter Thiepine angewendet werden [241,242], doch stellt es das einzige literaturbekannte Beispiel für eine erfolgreiche Heteroepinsynthese auf dem skizzierten Reaktionspfad dar [233,234,235].

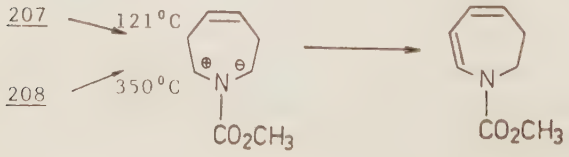


203 204 (52)

Eine bemerkenswerte, wenn auch aus präparativer Sicht unbedeutende Heteroepinsynthese über das Tricyclo(4.1.0.0^{3,5})heptan-Gerüst wurde von F.W.FOWLER vorgestellt. Bei der Umsetzung des Pyrrols 205 mit Diazomethan in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-chlorid konnten neben dem Monoaddukt 206 die isomeren Bishomopyrrole 207 und 208 in geringer Ausbeute isoliert werden (Produktverhältnis: 3:0,6:1) [236,237]. Beide Tricyclen lagern thermisch zum Dihydroazepin 210 um, jedoch sind die Reaktivitätsunterschiede beträchtlich [238]. Während das syn-Isomere bereits bei 121°C in 210 übergeht, sind für den anti-Tricyclus 350°C erforderlich, um zum gleichen Produkt zu gelangen. Dieses Phänomen wird wie folgt gedeutet: Die Ringerweiterung 207 → 209 verläuft im Sinne einer ($\pi 2_s + \pi 4_s$)-Cycloreversion, wozu 207 günstige geometrische Voraussetzungen liefert. Im Falle des anti-Isomeren muß die Cycloreversion nach $\pi 2_a + \pi 4_a$ erfolgen, was auf geometrische Hindernisse seitens des Tricyclusses stößt [238].

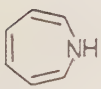


205 206 207 208 (53)



209 210 (54)

Zum Schluß dieses Kapitels soll noch auf die Synthese der unsubstituierten, monocyclischen Heteroepine 211, 45, 212 und 213 und die damit verbundene Problematik hingewiesen werden.

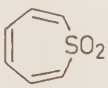


211

45

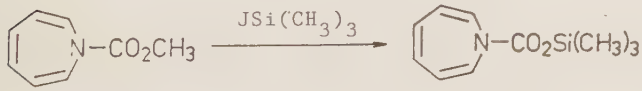
212

213

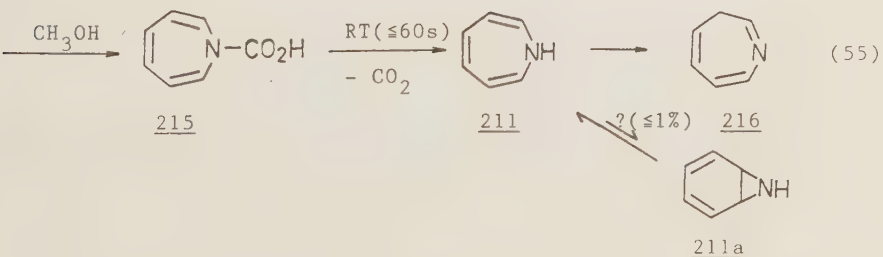


217

1H-Azepin 211 wurde erstmals von K.HAFNER durch Verseifung des 1H-Azepin-N-carbonsäureesters 81 (s.a. G1.29) mit Kaliumhydroxid und nachfolgendem Ansäuern des dabei gebildeten Kalium-Salzes der Säure 215 dargestellt [239]. Erst vor kurzem gelang die NMR-spektroskopische Charakterisierung des hochreaktiven Heterocyclus [240]. Umsetzung von 81 mit Trimethyliodsilan liefert den Trimethysilylester 214, der mit Methanol bei -78°C zur Carbaminsäure 215 verseift werden kann. Nach kurzfristigem Erwärmen (≤60 s) von 215 auf Raumtemperatunr, begleitet von CO_2-Entwicklung, und anschließendem Abkühlen auf -78°C kann die Probe NMR-spektroskopisch vermessen werden.



81 214



215 211 216 211a (55)

211 ist selbst bei der genannten Temperatur nur wenige Stunden haltbar und geht in das thermodynamisch stabilere tautomere 3H-Azepin 216 und in polymeres Material über. Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren liefern keinen Hinweis auf das 7-Azanorcaradien 211a, sodaß dessen maximaler Anteil am Gleichgewicht 211 $\rightleftarrows$ 211a von den Autoren auf ≤1% abgeschätzt wird [240].

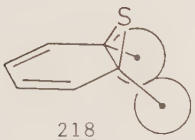
Verschiedene Synthesewege zum Oxepin 45 wurden bereits mehrfach im Rahmen dieser Zusammenstellung sowie in der Einleitung erwähnt (s.a. G1.16, G1.27, G1.41). Dabei erweist sich 45 als thermodynamisch stabil und liegt mit dem Oxiran 44 im Gleichgewicht vor, was ebenfalls NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte [91].

45 44 (56)

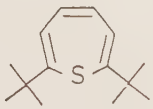
Stabile monocyclische Thiepine konnten bislang lediglich in Form substituierter Derivate erhalten werden [171,243,244,245,246,247]. Bei dem Versuch, das unsubstituierte Thiepin 212 zu synthetisieren, resultierten stets Benzol und elementarer Schwefel als Produkte [248]. Neben dem antiaromatischen Charakter von 212 [249,250,251,252] wird hierfür hauptsächlich das 7-Thianorcaradien 218, das mit dem Thiepin im Gleichgewicht vorliegt [253] und mit geringer Aktivierungsenergie zu den Produkten isomerisiert, verantwortlich gemacht [254]. Demzufolge sollten sterisch anspruchsvolle Substituenten in α- und α'-Position die Norcaradienstruktur zugunsten der Thiepinstruktur destabilisieren und damit die Schwefelextrusion weitgehend verhindern. Dies wird auch tat-

sächlich beobachtet. So liegt zum Beispiel das thermisch stabile 2,7-Di-tert-butylthiepin 220 ausschließlich als Hetero-Siebenring vor [244]. Elektronische Beiträge der Substituenten scheinen keinen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität der Thiepine zu haben [254]. Ähnliche Substituenteneffekte werden auch in der Reihe der 1,4-Thiazepine beobachtet [255].

212 218 82 219 (57)



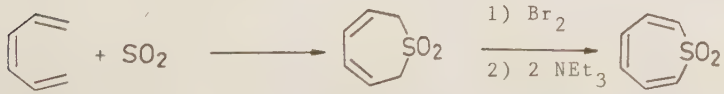
218



220

Abb. 2

Thiepin-1-oxide sind lediglich als arenanellierte Derivate bekannt und lassen sich durch vorsichtige Oxidation der entsprechenden Thiepine mit MCPBA darstellen [256,257,258]. Dabei handelt es sich um nur halbwegs stabile Substanzen, während das monocyclische 1,1-Dioxid 217, erstmals von W.L.MOCK entsprechend der in Gl.58 aufgeführten Reaktionssequenz synthetisiert [259], sich erst bei 100°C mit einer Halbwertszeit von ca. 3h zu Benzol und Schwefeldioxid zersetzt [259].



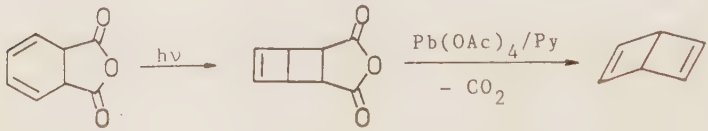
221 222 223 217 (58)

Anhang 2

Das Bicyclo(2.2.0)hexan-System

A) Carbocyclische Bicyclo(2.2.0)hexane

Schon frühzeitig wurde von J.DEWAR Bicyclo(2.2.0)hexa-2,5-dien 281 als eine von verschiedenen alternativen Formulierungen der bevorzugten Kekulé-Struktur für Benzol vorgeschlagen [308]. Als Substanz konnte 281 erstmals durch intramolekulare Photocyclisierung von Cyclohexa-2,4-dien-1,3-dicarbonsäureanhydrid 282 und anschließender oxidativer Aufarbeitung mit Blei(IV)-acetat unter milden Bedingungen erhalten werden [268], nachdem ein Jahr zuvor das 1,2,4-Tris-tert.-butyl-Derivat durch Bestrahlung von 1,2,4-Tris-ter.-butyl-benzol zugänglich war [267]. Neuere Synthesewege nutzen die Reaktivität von Cyclobutadienderivaten [309,310,311, 312,313,314,315] bzw. Cyclobutadien-Aluminiumhalogenid-Komplexen [299,300, 301,302,303] gegenüber aktivierten π-Systemen. Obgleich so nur hochsubstituierte Bicylen darstellbar sind, zeichnet sich diese Syntheseroute, auf der eine Vielzahl carbocyclischer und heterocyclischer Dewar-Benzole sowie deren partiell hydrierter Derivate präpariert werden konnten, durch eine bemerkenswerte Bandbreite aus.



282 283 281

Kinetische Untersuchungen der thermischen Aromatisierung von 281 ergaben eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^{\neq}$ = 23,0 kcal/mol ($\Delta S^{\neq}$ = -5,0 e.u.) [316]. Stabilisierung erfährt das Dewar-Benzol sowohl durch sterisch anspruchsvolle als auch durch elektronen-

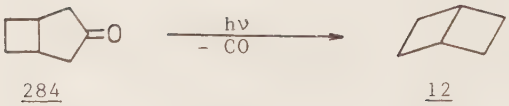
ziehende Substituenten (Hexamethyl-Dewar-Benzol: E_a = 31,1 kcal/mol [317], Hexafluor-Dewar-Benzol: E_a = 27,56 ± 0,1 kcal/mol [318]). Über den Mechanismus besteht noch weitgehend Unklarheit [319], doch scheint die Beteiligung des niedrigsten Triplett-Zustandes des Benzols bei diesem Prozeß als gesichert [320,321,322].

Das partiell hydrierte Dewar-Benzol 13 konnte in Analogie zur Darstellung von 281 gewonnen werden [323]. Ausgehend vom Anhydrid 283 erfolgt nach Hydrierung und Hydrolyse zur Dicarbonsäure die oxidative Decarboxylierung mit Blei(IV)-acetat. Im Vergleich zum Bicyclohexadien (281) erweist sich 13 als stabiler [272,273,274]. Unter der Voraussetzung, daß es sich um eine einstufige Reaktion handelt, vermag das z. Zt. zugängliche Datenmaterial die thermische Ringerweiterung zum Cyclohexadien 247 nur im Sinne eines symmetrieverbotenen 'least motion'-Prozeß zu erklären [274].

(72)

13 247

Bicyclo[2.2.0]hexan 12 ist durch photochemische CO-Eliminierung aus dem Keton 284 zugänglich [324]. Die Thermolyse führt zum 1,5-Hexadien 285, wobei zunächst ein Boot-1,4-Diradikal 286 angenommen wird. Dieses isomerisiert in die Sessel-Konformation 287 und lagert dann in einem symmetrieerlaubten $(\sigma^2_a+\sigma^2_s)$-Prozeß um [325]. Stereochemische [326,327,328] wie auch thermodynamische [328,329,330] Ergebnisse legen nahe, daß 286 über ein Twist-Diradikal 288 (als aktivierter Komplex) zum Invertomeren 12a rekombiniert (E_a = 35 kcal/mol [328]) [331]. Der ungünstigere Weg über das Halbsessel-Diradikal 289 führt zu 287 (E_a = 36 kcal/mol [328,330]) und stellt gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion 12 → 285 dar [325]. Das Energieprofil der Isomerisierungen ist in Abb. 9 wiedergegeben [325].



284 12 (73

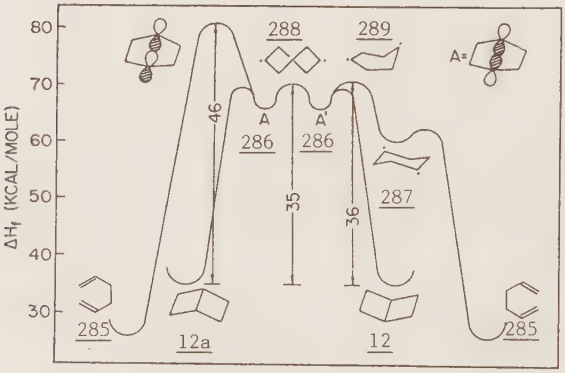
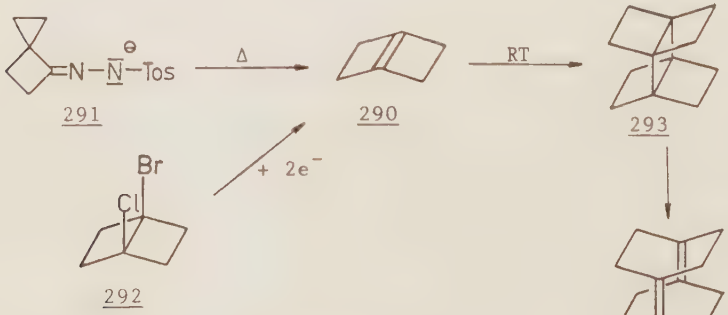


Abb. 9 : Energieprofil der thermischen Isomerisierung von 12 [325]

Bicyclo(2.2.0)hex-1(4)-en 290 kann durch Thermolyse des Hydrazonids 291 [332] oder durch elektrochemische Reduktion des bicyclischen Dihalogenids 292 [333] gewonnen werden. Es dimerisiert bei Raumtemperatur [334,335,336], läßt sich aber in Form stabiler Pt-Komplexe handhaben [337].



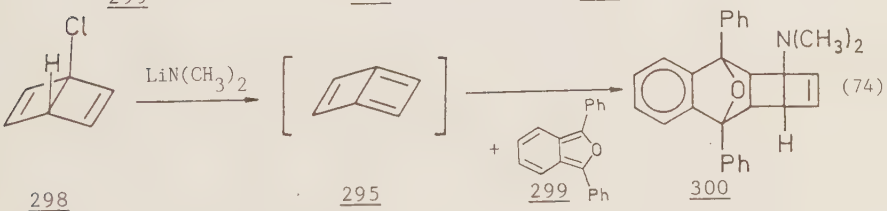
291 290 293

292 294

Schema 12

Schließlich sei noch auf Bicyclo(2.2.0)hexa-1,3,5-trien 295 hingewiesen, einem etwas skurilen Vertreter aus der Reihe der(2.2.0)-Bicyclen. Semiempirischen MINDO/3-Rechnungen zufolge stellen die Strukturen 295 und 297 Minima auf der Potentialfläche der C_6H_4-Carbocyclen dar [338], wobei 297 um 19 kcal/mol stabiler als 295 und für die Isomerisierung 295 → 297 eine Aktivierungsenergie von 4,6 kcal/mol vorausgesagt wird. Obgleich nicht als Substanz faßbar, wird die Struktur 295 als Zwischenstufe bei der Eliminierung von HCl aus 298 mittels $LiN(CH_3)_2$ postuliert und in Gegenwart vom Furan 299 als Diels-Alder-Addukt abgefangen [339].

295 296 297

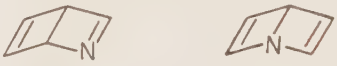


298 295 299 300

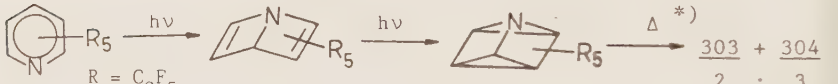
B) Bicyclo(2.2.0)hexane mit einem Ring-Heteroatom

Für Dewar-Pyridine sind prinzipiell zwei isomere Strukturen, 246 und 301, denkbar. Das MNDO-Rechnungen zufolge um 67 kcal/mol stabilere 2-Azabicyclo(2.2.0)hexa-2,5-dien 246 [340] kann nach Bestrahlung von Pyridin in inerten Lösungsmitteln isoliert werden [270]. Es rearomatisiert mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2}$ = 2,5 min bei 25°C, was einer Aktivierungsenergie von ≈ 16 kcal/mol entspricht [270,340]. In Gegenwart wässriger Natriumboranat-Lösung ist das Dihydro-Dewar-Pyridin 244 zugänglich [270], während bei Bestrahlung von Pyridin in Wasser und in Abwesenheit geeigneter Reduktionsmittel 5-Amino-2,4-pentadienal anfällt [341]. Auch die

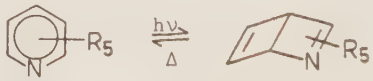
Photoisomerisierung von α-Picolinen zu γ-Picolinen [342] sowie die photochemische Addition von Cyclohexan an Pyridin [343] geben Hinweise auf die Beteiligung von 2-Azabicyclo(2.2.0)hexadien-derivaten.



246 301

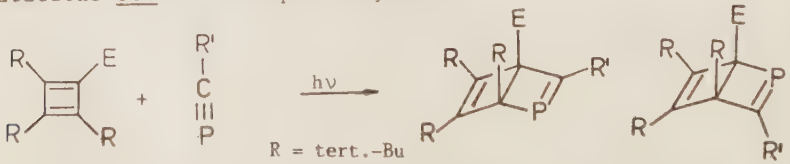


1-Azabicyclo(2.2.0)hexa-2,5-dien konnte bislang nur in Form von Fluoralkyl-substituierten Derivaten isoliert werden. So erhält man bei der Bestrahlung von Pentakis(pentafluorethyl)pyridin 304 das Dewar-Pyridin 304, welches bei weiterer photochemischer Anregung (λ ≥ 200 nm) intramolekular zum Prisman 305 cyclisiert [3]. Sowohl 304 als auch 305 erweisen sich als thermisch außerordentlich stabil (s. Gl.75) [344]. Verschieden substituierte Fluoralkyl-Pyridine ergeben z.T. Gemische der 1-Aza- und 2-Azabicyclen [345]. Die Stabilitätsunterschiede werden auf sterische bzw. elektronische Ursachen zurückgeführt. Perfluorpyridin 306 selbst isomerisiert bei Bestrahlung zum 2-Azabicyclo(2.2.0)hexa-2,5-dien 307 [346].



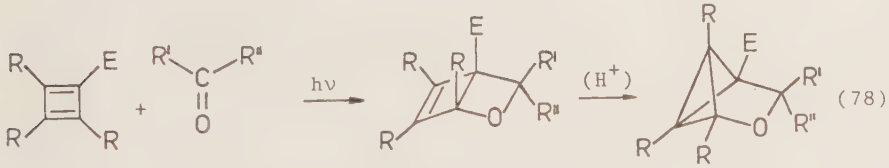
241 R = H 246
306 R = F 307

Vor kurzem gelang im Arbeitskreis M.REGITZ erstmalig die Synthe der Phospha-Dewar-Benzole 308 und 309 durch Umsetzung des Cyclobutadiens 310 mit Phosphaacetylenen [314].



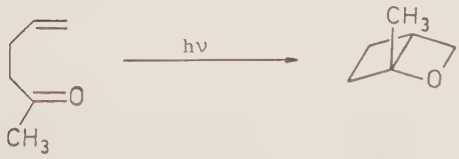
310 302 308 309

Auf dem gleichen Weg gelingt der Einstieg in das 2-Oxabicyclo-(2.2.0)hex-5-en-System, indem 310 in Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen bestrahlt wird [309,310,313]. Spuren von Säuren verursachen Umlagerung zum Tricyclus 313.



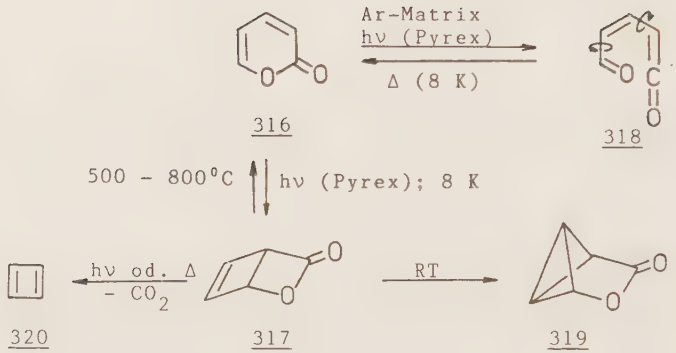
310 311 312 313 (78)

Die dihydrierten 2-Oxa-Bicyclen sind schon relativ lange bekannt und lassen sich photochemisch im Sinne einer Paterno-Büchi-Reaktion aus den ungesättigten Carbonylverbindungen 314 darstellen [347,348,349,350].



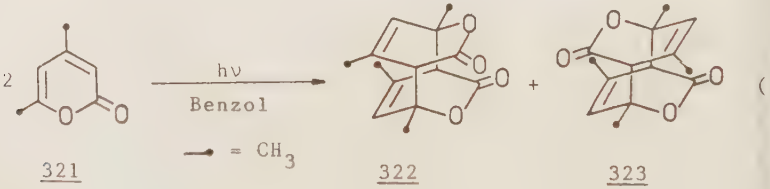
314 315 (79)

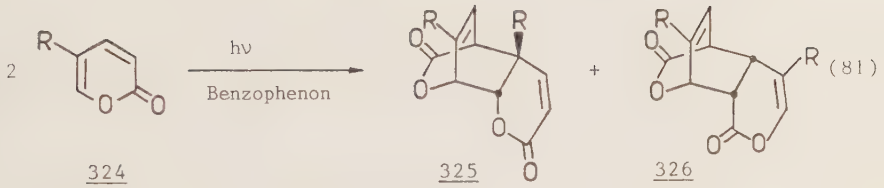
Die den α-Pyridonen homologen α-Pyrone 316 gehen ebenfalls unter photolytischen Bedingungen Ringverengung zu den bicyclischen Lactonen vom Typ 317 ein.[264,351]. Letztere werden als effiziente Vorstufen für Cyclobutadiene genutzt [352,353,354,355,356,357]. Sowohl die Cyclisierung 316 → 317 als auch das thermische Verhalten von 317 sind von mechanistischem Interesse. Bei der Bestrahlung (λ = 313 nm) des α-Pyrons in einer Argon-Matrix konnten neben dem β-Lacton 317 auch die Aldehyd-Ketene 318 (vier Rotamere) [352,358,359], die selbst bei einer Temperatur von 8 K zum Ausgangsprodukt rekombinieren [358], nachgewiesen werden. Thermolyse von 317 bei 500°- 800°C führt hauptsächlich zum Sechsringlacton 316 [353,361], bei Raumtemperatur lagert der Bicyclus allmählich zum tricyclischen Lacton 319 um [360].



Schema 13

Anti-(4+4)-Photodimere werden bei der Bestrahlung von 4,6-Dimethyl-2-pyron 321 in Benzol beobachtet [362]. Dagegen entstehen aus dem Cumalat 324 (R = CH_3, CH_2Ph, i-Pr) in etherischer Lösung und in Anwesenheit von Benzophenon die (4+2)-Dimeren 325 und 326 [351]. Die gleichen Produkte lassen sich auch bei der Photolyse (λ = 350 nm) von 324 (R = CH_3), eingebettet in einer KBr-Matrix, nachweisen [351].

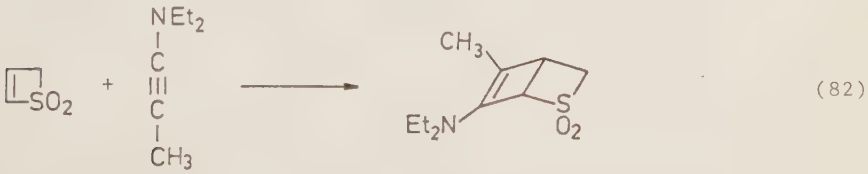




324 325 326

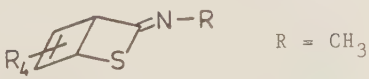
R = CO_2CH_3, CO_2CH_2Ph, CO_2i-Pr

Photochemische Verfahren zur Darstellung von Thiabicyclo(2.2.0)-hexanderivaten sind bislang unbekannt. Bestrahlung von Thiacyclohexa-2,4-dienen als potentielle Vorstufen ergaben lediglich Lösungsmitteladdukte, andere Umlagerungsprodukte oder Folgeprodukte einer elektrocyclischen Ringöffnungsreaktion [363,364]. Dagegen sind 6-Amino-2-thiabicyclo(2.2.0)hexene bzw. deren Dihydroderivate auf thermischen Wege zugänglich. So addieren Inamine wie etwa 328 an Thiet-1,1,dioxid zum Bicyclus 329 [365]. Nach dem gleichen Muster reagieren Enamine mit 327 zum entsprechenden Thiabicyclohexan [365].



327 328 329

Bei der Umsetzung von Cyclobutadien-Aluminiumhalogenid-Komplexen mit Isothiocyansäureestern kann neben den erwarteten [299] Thiolactamen auch bicyclische Thietane, z.B. 330, isoliert werden [366]

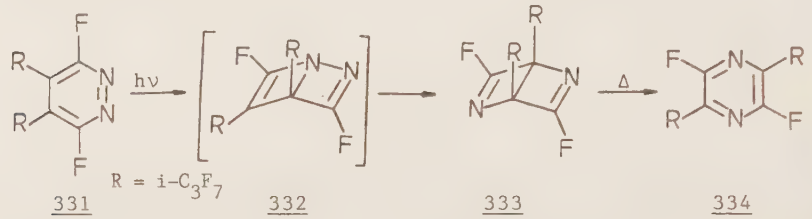


R = CH_3

330

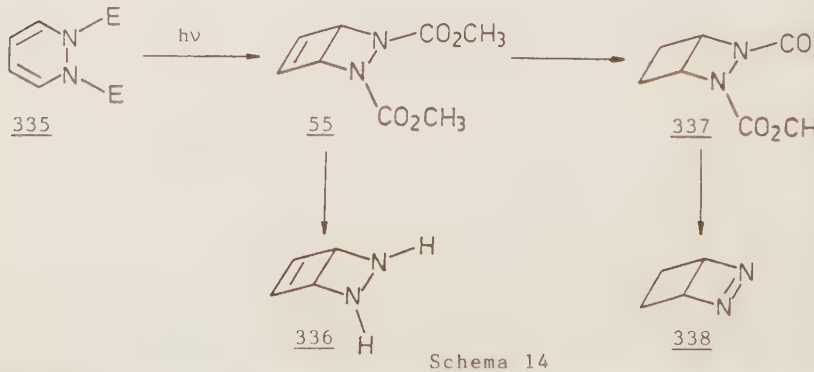
C) Bicyclo(2.2.0)hexane mit zwei Ring-Heteroatomen

Während Dewar-Diazine als ziemlich instabile Zwischenstufen bei der photochemischen Isomerisierung einiger fluorierter Diazine postuliert werden [367,368,369,370], konnte ihre Beteiligung an der Umlagerung von 331 zum 1,4-Diazin durch Isolierung von 333 nachgewiesen werden [371].



331 332 333 334

Das bicyclische Isomer des 1,2-Dihydropyridazin-1,2-dicarboxylat 55 ist durch Bestrahlung des Diheterocyclohexadiens [372,373] oder durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclobutadien mit Azoester zugänglich. 55 dient u.a. als Schlüsselsubstanz für die Darstellung der 2,3-Diazabicyclo(2.2.0)hexane 336 [374], 337 [375] und 338 [375].

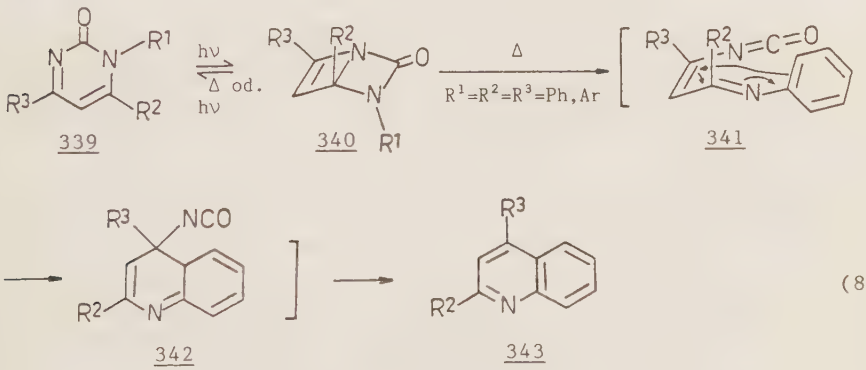


335 55 337 336 338

Schema 14

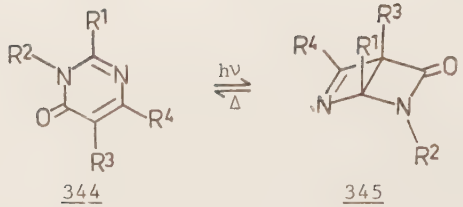
Weitere handhabbare Diheterobicyclo(2.2.0)hexene sind nur als substituierte Derivate in Verbindung mit der Struktureinheit de ß-Lactame oder ß-Lactone bekannt. Besonderes Augenmerk verdiene

in diesem Zusammenhang die Pyrimidone 339 als nahe Verwandte der Nucleosid-Base Cytosin ($R^1 = R^2 = H$, $R^3 = NH_2$). Bestrahlung der Pyrimidone liefert 1,3-Diazabicyclo(2.2.0)hex-5-en-2-one 340 [376,377,378,379], die sowohl thermisch (> 100°C) als auch photochemisch (λ = 253,7 nm) zu 339 zurückisomerisieren. Dagegen bilden Triaryl-Derivate von 340 unter wesentlich milderen Bedingungen (refluxierendes Benzol) die Chinoline 343 [378,379]. Für den Mechanismus wird zunächst die Spaltung der N1-C4- und C2-N3-Bindung postuliert (Gl.85). Das intermediäre Isocyanat cyclisiert intramolekular in einer Diel-Alder-Typ-Reaktion zu 342. Aromatisierung unter Verlust von Isocyansäure führt zum Produkt 343 [378,379].



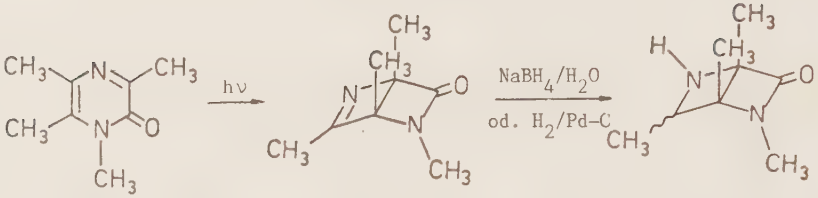
(84)

4-Pyrimidone 344 [380,381] und das Pyrazinon 346 [265] stellen ebenfalls geeignete Vorstufen zur Synthese ihrer Dewar-Isomeren 345 bzw. 347 dar. Der Erfolg der elektrocyclischen Reaktion 344 → 345 ist entscheidend vom Substitutionsmuster abhängig [381]. Der Bicyclus 347 läßt sich nicht rein isolieren, kann jedoch durch Hydrierung (H_2/Pd-C oder $NaBH_4/H_2O$) unter Aufnahme eines Mols Wasserstoff als Dihydroderivat 348 abgefangen werden [265].



(85

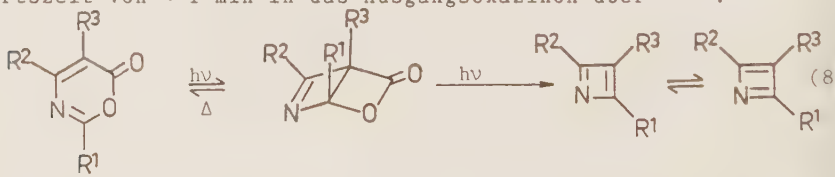
344 345



(86

346 347 348

1,3-Oxazinone 349 cyclisieren bei Bestrahlung (λ = 270 nm) zu den β-Lactonen 350 [382,383,384,385], die als Vorstufen für Azacyclobutadiene von Interesse sind [383,384,385]. Die Bicyclen erweisen sich als thermisch äußerst labil. Die Entstehung des unsubstituierten Grundkörpers ($R^1 = R^2 = H$) bei der Photolyse von 349 ($R^1 = R^2 = H$) kann nur vermutet werden [382]. Das 5-tert.-Butyl-3-methyl-Derivat geht bereits bei -30°C mit einer Halbwertszeit von ∿ 1 min in das Ausgangsoxazinon über [383].



(8

349 350 351a 351b

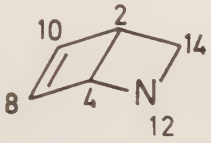
Bicyclo(2.2.0)hexane mit drei und mehr Ring-Heteroatomen sind als vermutete Zwischenstufen bei der photochemischen Zersetzung polyheterocyclischer Sechsringverbindungen lediglich von theoretischem Interesse [384,386]. Bis heute konnte weder von der Isolierung , noch von physikalischen Daten dieser Heterocyclen berichtet werden.

Anhang 3

Semiempirische Rechnungen

Im folgenden sind die nach MNDO und MINDO/3 optimierten Geometrien von 49 und 221 - 223 aufgelistet.

Die Atome des Bicyclohexengerüstes sind nach folgendem Schema nummeriert



Hilfspunkte sind durch die Ordnungszahl 99 gekennzeichnet.

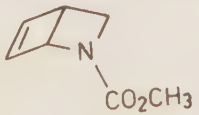
HEAT OF FORMATION -21.24620 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 10.22639 EV

DIPOLE MOMENT 2.83836 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.8210 *			1		
3	1	1.0643 *	124.439 *		2	1	
4	6	0.7721 *	173.564 *	-21.190 *	1	2	3
5	1	1.0986 *	126.310 *	1.290 *	4	1	3
6	99	1.4238 *	90.287 *	125.973 *	1	2	3
7	99	1.5358 *	9..857 *	-119.989 *	1	2	3
8	6	0.6103 *	90.832 *	183.202 *	7	1	2
9	1	1.0741 *	134.764 *	181.619 *	8	7	1
10	6	0.7495 *	86.978 *	-2.253 *	7	1	2
11	1	1.0742 *	134.665 *	178.116 *	10	7	1
12	7	0.7573 *	92.366 *	193.411 *	6	1	2
13	6	1.2994 *	126.064 *	213.605 *	12	6	1
14	8	0.7705 *	98.946 *	-9.313 *	6	1	2
15	1	1.1087 *	109.172 *	120.445 *	14	6	1
16	1	1.1097 *	123.999 *	-110.035 *	14	6	1
17	8	1.2310 *	123.851 *	-38.471 *	13	12	6
18	8	1.3591 *	112.721 *	145.068 *	13	12	6
19	6	1.4036 *	123.699 *	333.476 *	18	13	17
20	1	1.1154 *	112.926 *	53.654 *	19	18	13
21	1	1.1166 *	106.342 *	172.173 *	19	18	13
22	1	1.1161 *	111.697 *	290.512 *	19	18	13

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.82100	0.0	0.0
3	1.43907	0.90265	0.0
4	-0.77186	0.01804	-0.00699
5	-1.40158	0.91823	-0.00310
6	-0.00713	-0.83636	1.18229
7	-0.04978	-0.76723	-1.32946
8	-0.65903	-0.79142	-1.30317
9	-1.42870	-1.18316	-1.94179
10	0.69809	-0.78510	-1.30154
11	1.46982	-1.16436	-1.94640
12	-0.74328	-0.71054	1.27768
13	-1.65622	-1.62051	1.81246
14	0.74339	-0.80927	1.32464
15	1.16003	-1.83638	1.29932
16	1.15798	-0.28592	2.21103
17	-1.28606	-2.41407	2.71914
18	-2.89854	-1.30290	1.27632
19	-4.02725	-2.19010	1.75631
20	-3.87189	-3.29303	1.81479
21	-4.84947	-1.99186	1.02734
22	-4.34252	-1.81579	2.73944



1-CARBOMETHOXYBICYCLOHEXEN(MINDO/3)

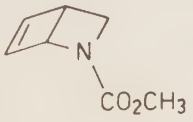
HEAT OF FORMATION -31.59797 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 9.15331 EV

DIPOLE MOMENT 3.28362 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.8220 *			1		
3	1	1.1128 *	123.831 *		2	1	
4	6	0.7457 *	178.398 *	-20.873 *	1	2	3
5	1	1.1225 *	123.796 *	0.036 *	4	1	3
6	99	1.4044 *	90.226 *	137.938 *	1	2	3
7	99	1.5322 *	92.235 *	-118.438 *	1	2	3
8	6	0.6077 *	90.920 *	141.396 *	7	1	2
9	1	1.0965 *	134.045 *	178.267 *	8	7	1
10	6	0.7431 *	86.474 *	-0.185 *	7	1	2
11	1	1.0983 *	134.370 *	178.981 *	10	7	1
12	7	0.7929 *	92.511 *	105.737 *	6	1	2
13	6	1.3727 *	134.600 *	189.545 *	12	6	1
14	6	0.7783 *	97.182 *	-17.701 *	6	1	2
15	1	1.1226 *	105.705 *	126.360 *	14	6	1
16	1	1.1222 *	192.176 *	-108.317 *	14	6	1
17	8	1.2213 *	122.960 *	-27.199 *	13	12	6
18	8	1.3430 *	105.319 *	152.035 *	13	12	6
19	6	1.3445 *	131.451 *	358.959 *	18	13	17
20	1	1.1214 *	115.497 *	96.260 *	19	18	13
21	1	1.1222 *	107.210 *	174.984 *	19	18	13
22	1	1.1223 *	114.564 *	202.518 *	19	18	13

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.82200	0.0	0.0
3	1.44151	0.92435	0.0
4	-0.74546	0.01705	-0.03652
5	-1.35149	0.96169	-0.02342
6	-0.00554	-0.86341	1.10756
7	-0.05975	-0.72910	-1.34627
8	-0.46710	-0.73548	-1.32693
9	-1.44677	-1.13939	-1.98433
10	0.68318	-0.72323	-1.33042
11	1.46874	-1.07876	-2.01070
12	-0.72938	-0.72083	1.25691
13	-1.66362	-1.20237	2.10456
14	0.72966	-0.73985	1.33092
15	1.20254	-1.73600	1.32535
16	1.16923	-0.19368	2.20714
17	-1.36792	-1.82026	3.14993
18	-2.85539	-1.03006	1.53192
19	-4.10722	-1.30991	1.93647
20	-4.31141	-2.38915	2.16266
21	-4.79822	-1.02618	1.09890
22	-4.64585	-0.73380	2.83812



[illegible]

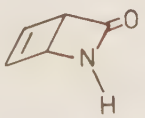
HEAT OF FORMATION 28.77612 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 10.21780 EV

DIPOLE MOMENT 2.40063 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOM TYPE	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) I J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	C						
2	C	[illegible] *			1		
3	C	1.[illegible] *	124.985 *		2	1	
4	C	[illegible] *	101.154 *	-1.726 *	1	2	3
5	C	1.[illegible] *	125.744 *	-1.347 *	4	1	3
6	C	1.[illegible] *	91.404 *	113.446 *	1	2	3
7	C	1.[illegible] *	89.837 *	-112.162 *	1	2	3
8	C	[illegible] *	50.265 *	100.702 *	7	1	2
9	C	1.[illegible] *	124.697 *	101.481 *	8	7	1
10	C	[illegible] *	59.75 *	-1.136 *	7	1	2
11	C	[illegible] *	135.271 *	122.125 *	10	7	1
12	C	1.[illegible] *	91.770 *	94.230 *	6	1	2
13	C	[illegible] *	121.399 *	123.947 *	12	6	1
14	C	[illegible] *	91.321 *	1.773 *	6	1	2
15	C	1.[illegible] *	129.546 *	101.654 *	14	6	1

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.80229	0.0	0.0
3	1.43002	0.89545	0.0
4	-0.79380	-0.00213	0.00005
5	-1.43122	0.89126	-0.02087
6	-0.03666	-0.71273	1.31566
7	0.00437	-0.81753	-1.29978
8	-0.67284	-0.84109	-1.27726
9	-1.43966	-1.25558	-1.90501
10	0.68452	-0.82256	-1.28133
11	1.46201	-1.21009	-1.91381
12	-0.76407	-0.68995	1.30877
13	-1.34191	-1.49363	1.45710
14	0.67520	-0.80893	1.30222
15	1.39843	-1.33042	2.12176



PYRROLE (MINDO/3)

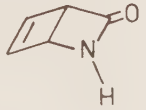
HEAT OF FORMATION 11.02470 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 9.25668 EV

DIPOLE MOMENT 3.70190 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.7803 *			1		
3	1	1.1117 *	120.857 *		2	1	
4	6	0.7966 *	180.006 *	1.123 *	1	2	3
5	1	1.1203 *	124.166 *	1.060 *	4	1	3
6	99	1.4782 *	91.209 *	122.093 *	1	2	3
7	99	1.5355 *	91.123 *	-119.439 *	1	2	3
8	8	0.8810 *	90.034 *	179.750 *	7	1	2
9	1	1.0964 *	134.737 *	177.978 *	8	7	1
10	6	0.6080 *	87.833 *	1.785 *	7	1	2
11	1	1.0977 *	134.092 *	179.632 *	10	7	1
12	7	0.6651 *	87.174 *	183.526 *	6	1	2
13	1	1.0151 *	134.096 *	180.718 *	12	6	1
14	6	0.7131 *	93.203 *	-4.202 *	6	1	2
15	8	1.2024 *	132.814 *	179.492 *	14	6	1

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.78027	0.0	0.0
3	1.38669	0.93178	0.0
4	-0.79062	-0.00146	-0.00007
5	-1.42147	0.92414	0.01704
6	-0.03120	-0.78516	1.05196
7	-0.02741	-0.75455	-1.33690
8	-0.70830	-0.74619	-1.32821
9	-1.49340	-1.14312	-1.08241
10	0.64010	-0.72817	-1.32254
11	1.43360	-1.07438	-2.00733
12	-0.69385	-0.72937	1.45990
13	-1.45762	-1.14034	1.77812
14	0.67757	-0.77008	1.32615
15	1.42234	-1.22998	2.14906



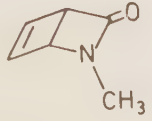
HEAT OF FORMATION [illegible] KCAL/MOL

IONIZATION POTENTIAL [illegible]

DIPOLE [illegible]

ATOM NUMBER I	ATOM TYPE	BOND LENGTH (ANGSTROMS) I J	BOND ANGLE (DEGREES) I J K	TWIST ANGLE (DEGREES) L I J K	J	K	L
1	C						
2	O	1.21288 *			1		
3	N	1.44133 *	125.0237 *		2	1	
4	C	1.47915 *	125.5277 *	-180.0704 *	1	2	3
5	C	1.41555 *	125.7337 *	-1.1001 *	4	1	2
6	H	1.10807 *	121.5200 *	178.8917 *	1	2	3
7	H	1.10947 *	121.8830 *	-177.3220 *	1	2	3
8	H	1.09677 *	122.4628 *	178.2774 *	7	1	2
9	H	1.10746 *	123.1136 *	179.1244 *	8	7	1
10	H	1.09677 *	122.4628 *	-1.8221 *	7	1	2
11	H	1.10747 *	123.1136 *	179.1244 *	10	7	1
12	C	1.47915 *	121.8830 *	177.3220 *	6	1	2
13	H	1.10947 *	117.4168 *	180.0704 *	12	6	1
14	H	1.10807 *	121.5200 *	-2.8355 *	6	1	2
15	H	1.10947 *	117.4168 *	180.0704 *	14	6	1
16	H	1.11147 *	117.6671 *	0.0204 *	12	12	6
17	H	1.11147 *	117.6671 *	180.0204 *	12	12	6
18	H	1.11147 *	117.6671 *	360.0204 *	12	12	6

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.81288	0.0	0.0
3	1.44133	0.89463	0.0
4	-0.78149	0.00539	-0.00205
5	-1.41647	0.90080	-0.02467
6	-0.83358	-0.70838	1.29942
7	0.00352	-0.81894	-1.29791
8	-0.66311	-0.83926	-1.27899
9	-1.43011	-1.25303	-1.90665
10	0.69413	-0.82755	-1.27697
11	1.47092	-1.22232	-1.90598
12	-0.74150	-0.69182	1.29958
13	-1.74580	-1.57711	1.85911
14	0.68760	-0.79225	1.31262
15	1.41310	-1.29874	2.14051
16	-1.71180	-2.60094	1.41589
17	-2.76172	-1.15890	1.67812
18	-1.59299	-1.67061	2.95765



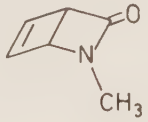
HEAT OF FORMATION 21.26528 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 9.05477 EV

DIPOLE MOMENT 3.65273 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.8028 *			1		
3	6	1.1117 *	123.433 *		2	1	
4	6	0.7623 *	179.473 *	-0.349 *	1	2	3
5	1	1.1204 *	123.768 *	-0.083 *	4	1	3
6	99	1.4734 *	90.859 *	122.054 *	1	2	3
7	99	1.5311 *	90.720 *	-119.487 *	1	2	3
8	6	0.6664 *	89.743 *	180.170 *	7	1	2
9	1	1.0962 *	134.920 *	177.988 *	8	7	1
10	6	0.6825 *	88.168 *	0.975 *	7	1	2
11	1	1.0974 *	135.103 *	179.118 *	10	7	1
12	7	0.6890 *	89.663 *	185.141 *	6	1	2
13	6	1.4152 *	136.682 *	185.984 *	12	6	1
14	6	0.7138 *	93.439 *	-5.773 *	6	1	2
15	8	1.2053 *	133.231 *	179.032 *	14	6	1
16	1	1.1218 *	114.203 *	63.479 *	15	12	6
17	1	1.1188 *	113.007 *	183.229 *	13	12	6
18	1	1.1191 *	113.381 *	303.119 *	13	12	6

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.80283	0.0	0.0
3	1.41533	0.92773	0.0
4	-0.76278	0.00702	-0.00004
5	-1.37696	0.94410	-0.00150
6	-0.02207	-0.78117	1.24754
7	-0.01925	-0.75360	-1.33268
8	-0.68559	-0.74973	-1.32189
9	-1.47265	-1.15074	-1.97091
10	0.66298	-0.73697	-1.32687
11	1.45489	-1.08843	-2.00033
12	-0.70812	-0.72124	1.26815
13	-1.76258	-1.22894	2.06382
14	0.68612	-0.74879	1.33086
15	1.43861	-1.19154	2.15598
16	-1.88289	-2.34309	2.01181
17	-2.76323	-0.81882	1.77714
18	-1.64759	-0.99885	3.15294



N-ISOPROPYL-PHOTOPYRIDON (MNDO)

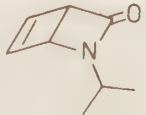
HEAT OF FORMATION 20.33051 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 9.90636 EV

DIPOLE MOMENT 3.21940 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.8416 *			1		
3	1	1.0934 *	125.217 *		2	1	
4	6	0.7512 *	179.127 *	-6.400 *	1	2	3
5	1	1.0981 *	125.990 *	-0.949 *	4	1	3
6	99	1.4779 *	90.820 *	117.582 *	1	2	3
7	99	1.5382 *	88.837 *	-121.686 *	1	2	3
8	6	0.6684 *	87.872 *	182.434 *	7	1	2
9	1	1.0741 *	134.687 *	181.448 *	8	7	1
10	6	0.6901 *	89.802 *	-2.321 *	7	1	2
11	1	1.0745 *	134.847 *	178.181 *	10	7	1
12	7	0.6853 *	89.981 *	177.208 *	6	1	2
13	6	1.4617 *	138.332 *	192.829 *	12	6	1
14	6	0.7450 *	93.361 *	6.733 *	6	1	2
15	8	1.2125 *	131.458 *	182.474 *	14	6	1
16	6	1.5476 *	112.861 *	61.539 *	13	12	6
17	1	1.1154 *	106.706 *	178.329 *	13	12	6
18	6	1.5476 *	110.541 *	293.898 *	13	12	6
19	1	1.1090 *	111.316 *	58.041 *	16	13	12
20	1	1.1098 *	110.005 *	176.524 *	16	13	12
21	1	1.1073 *	112.982 *	296.555 *	16	13	12
22	1	1.1074 *	112.928 *	65.656 *	18	13	12
23	1	1.1101 *	109.967 *	185.742 *	18	13	12
24	1	1.1090 *	111.154 *	304.248 *	18	13	12

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.84364	0.0	0.0
3	1.47218	0.89329	0.0
4	-0.75115	0.01137	-0.00128
5	-1.38287	0.90933	-0.01950
6	-0.02115	-0.68421	1.30980
7	0.03123	-0.80781	-1.30867
8	-0.63651	-0.82603	-1.28418
9	-1.40472	-1.23217	-1.91553
10	0.72056	-0.82299	-1.28006
11	1.49657	-1.21902	-1.90903
12	-0.70560	-0.70917	1.28346
13	-1.79941	-1.37867	1.98673
14	0.71671	-0.78661	1.31752
15	1.45055	-1.27613	2.14931
16	-1.73625	-2.92026	1.86661
17	-2.75252	-1.05523	1.48320
18	-1.88472	-0.88947	3.45253
19	-1.75473	-3.24306	0.80576
20	-2.61928	-3.37609	2.36076
21	-0.83247	-3.35390	2.33705
22	-1.00024	-1.17473	4.05470
23	-2.77902	-1.32432	3.94583
24	-1.98818	0.21367	3.50092



N-I,-PR-PHOTOPYRIDON (MINDO/3)

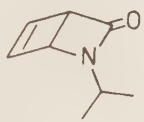
HEAT OF FORMATION 9.77277 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 8.98888 EV

DIPOLE MOMENT 3.45862 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	99						
2	6	0.8815 *			1		
3	1	1.1118 *	123.526 *		2	1	
4	6	0.7824 *	179.211 *	-10.731 *	1	2	3
5	1	1.1210 *	123.909 *	-0.116 *	4	1	3
6	99	1.4758 *	90.689 *	118.757 *	1	2	3
7	99	1.3961 *	89.633 *	-119.256 *	1	2	3
8	6	0.6676 *	88.261 *	180.238 *	7	1	2
9	1	1.0963 *	134.533 *	178.388 *	8	7	1
10	6	0.6816 *	88.796 *	0.616 *	7	1	2
11	1	1.0976 *	134.619 *	178.960 *	10	7	1
12	7	0.6691 *	89.362 *	178.425 *	6	1	2
13	6	1.4334 *	138.535 *	179.383 *	12	6	1
14	6	0.7306 *	93.289 *	1.013 *	6	1	2
15	8	1.2017 *	132.934 *	181.269 *	14	6	1
16	6	1.5164 *	114.096 *	64.199 *	13	12	6
17	1	1.1987 *	105.975 *	177.216 *	13	12	6
18	6	1.5171 *	113.329 *	290.014 *	13	12	6
19	1	1.1122 *	114.123 *	55.474 *	16	13	12
20	1	1.1121 *	111.552 *	173.399 *	16	13	12
21	1	1.1106 *	115.696 *	292.841 *	16	13	12
22	1	1.1109 *	115.314 *	68.297 *	18	13	12
23	1	1.1130 *	111.671 *	187.784 *	18	13	12
24	1	1.1121 *	114.173 *	305.927 *	18	13	12

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	0.83153	0.0	0.0
3	1.44562	0.92686	0.0
4	-0.73230	0.00991	-0.00128
5	-1.34503	0.94863	-0.00897
6	-0.01697	-0.70997	1.29374
7	0.00984	-0.75071	-1.34012
8	-0.65754	-0.74532	-1.32482
9	-1.44479	-1.14005	-1.97777
10	0.69110	-0.73518	-1.32742
11	1.48296	-1.08671	-2.00125
12	-0.68567	-0.71881	1.27162
13	-1.79767	-1.18787	2.08502
14	0.71176	-0.74528	1.33129
15	1.46830	-1.18917	2.15247
16	-1.84039	-2.69367	2.25494
17	-2.74133	-0.95854	1.48843
18	-1.98504	-0.39170	3.26287
19	-1.86607	-3.25905	1.29715
20	-2.77507	-3.01496	2.78136
21	-1.02058	-3.13917	2.84633
22	-1.18068	-0.51211	4.11762
23	-2.92006	-0.68018	3.89327
24	-2.08289	0.70475	3.20603



Anhang 4

In der Tabelle 17 sind Bindungslängen (in pm), Bindungswinkel (in ^{0}) und Diederwinkel (in ^{0}) der MNDO- und MINDO/3-optimierten Strukturen von 8, 49, 221 - 223, 248c, 279a, 279b und 317 angegeben.

Die experimentellen Daten für Cyclobuten (8) stehen in Klammern.

MNDO	8	49	248c	221	279a	222	279b	223	317
Bindungslängen									
C1 - X2		147,7	148,1	147,9	146,6	147,7	146,7	145,5	142,8
X2 - C3		148,5	148,1	144,4	140,5	143,3	141,6	142,5	139,1
C3 - C4		155,5	155,3	153,8	154,4	153,8	154,1	154,0	154,3
C1 - C4	156,8 (156,6)	159,3	155,3	159,7	156,0	159,4	155,6	159,3	160,1
C1 - C6	152,5 (151,7)	153,2		153,3		153,6		153,6	153,8
C4 - C5	152,5 (151,7)	152,7		152,7		152,6		152,7	152,4
C5 - C6	135,5 (134,2)	135,8		135,7		135,7		135,7	135,8
C1 - H1	110,4 (109,4)	109,9		109,8		109,8		109,8	109,8
C4 - H4	110,4 (109,4)	109,4		109,3		109,3		109,3	109,1
C3 - H3(exo)		111,0							
C3 - H3(endo)		110,9							
C3 - O				121,1	121,3	121,2	121,3	121,2	121,0
C5 - H5	107,5 (108,3)	107,5		107,5		107,5		107,5	107,5
C6 - H6	107,5 (108,3)	107,4		107,4		107,4		107,4	107,4
X2 - R		139,3	139,4	100,1	98,9	145,1	144,5	146,2	

Tabelle 17

Bindungswinkel	8	49	248c	221	279a	222	279b	223	317
C4 - C1 - X2		88,3	88,5	88,9		88,2		88,0	90,4
C1 - X2 - C3		94,6	94,1	93,1	95,7	94,1	94.5	94,4	93,6
X2 - C3 - C4		88,4	88,5	92,5	90,3	92,1	90,9	91,9	94,3
C3 - C4 - C1		87,3	88,6	85,2	86,6	85,5	86,5	85.6	81,6
C4 - C1 - C6				85,5		85,6		85,5	85,4
C1 - C6 - C5				94,2		94,1		94,1	94,1
C6 - C5 - C4				94,7		94,8		94,8	95,0
C5 - C4 - C1				85,5		85,5		85,6	85,6
C6 - C1 - X2		118,3		118,8		117,8		117,4	115,5
C5 - C4 - C3		117,1		114,9		115,4		115,8	115,2
Diederwinkel									
C6 - C1 - C4 - C3		116,6		114,9		115,5		111,8	116,0
C5 - C4 - C1 - X2		119,2		119,6		118,5		118,0	116,0

Tabelle 17 (Fortsetzung)

MINDO/3	8	49	248c	221	222	223	317
Bindungslängen							
C1 - X2		146,3	145,5	144,1	146,3	146,8	139,5
X2 - C3		146,1	145,5	137,5	139,6	139,9	137,4
C3 - C4		152,6	151,5	153,7	153,2	153,0	152,9
C1 - C4	153,5 (156,6)	156,8	151,5	157,1	156,6	156,4	156,2
C1 - C6	151,2 (151,7)	152,2		152,5	152,5	152,5	152,0
C4 - C5	151,2 (151,7)	152,1		152,5	152,4	152,4	152,2
C5 - C6	134,5 (134,2)	135,0		134,9	134,9	134,9	135,0
C1 - H1	111,6 (109,4)	112,2		112,0	112,0	112,1	112,1
C4 - H4	111,6 (109,4)	111,3		111,2	111,2	111,2	111,1
C3 - H3(exo)		112,2					
C3 - H3(endo)		112,3					
C3 - O				120,2	120,1	120,2	111,9
C5 - H5	109,9 (108,3)	109,8		109,8	109,7	109,8	109,8
C6 - H6	109,9 (108,3)	109,7		109,6	109,6	109,6	109,5
X2 - R		137,3	137,5	120,2	141,5	145,5	

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Bindungswinkel								
C4 - C1 - X2			90,6	89,5	86,2	87,7	87,9	90,1
C1 - X2 - C3			93,5	92,8	97,8	95,0	94,5	94,9
X2 - C3 - C4			90,6	89,5	89,9	91,5	91,8	92,3
C3 - C4 - C1			87,0	88,1	86,2	85,8	85,7	82,6
C4 - C1 - C6	86,4	(85,8)			86,9	86,9	87,1	87,9
C1 - C6 - C5	93,6	(94,2)			92,9	92,8	92,7	91,9
C6 - C5 - C4	93,6	(94,2)			95,5	95,3	95,4	96,1
C5 - C4 - C1	86,4	(85,8)			84,7	84,9	84,8	84,1
C6 - C1 - X2			120,0		119,9	120,3	120,3	116,9
C5 - C4 - C3			121,8		120,6	120,7	121,0	119,0
Diederwinkel								
C6 - C1 - C4 - C3			121,3		120,6	120,8	121,0	119,7
C5 - C4 - C1 - X2			121,1		120,9	121,1	121,2	117,5

Tabelle 17 (Fortsetzung)

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1) V.Meyer, Liebigs Ann. Chem. 180, 192 (1876)
2) W.Markownikoff und A.Krestownikoff, Liebigs Ann. Chem. 208, 333 (1881)
3) A.Freund, Monatsh. Chem. 3, 625 (1882)
4) W.A.Perkin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 1787 (1883)
5) L.Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931)
6) T.Förster, Z. Phys. Chem. B53, 58 (1939)
7) C.A.Coulson und W.E.Moffit, J. Chem. Phys. 15, 151 (1947)
8) A.D.Walsh, Nature 159, 167 (1947)
9) A.D.Walsh, Nature 159, 712 (1947)
10) T.M.Sugden, Nature 160, 367 (1947)
11) A.D.Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)
12) C.A.Coulson und T.H.Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 2851
13) L.Salem und J.S.Wright, J. Am. Chem. Soc. 91, 5947 (1970)
14) A.v.Bayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2278 (1885)
15) A.Greenberg und J.F.Liebmann, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978
16) K.B.Wiberg, Angew. Chem. 98, 312 (1986)
17) S.W.Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., John Wiley, New York
18) N.L.Allinger, Quantum Chemistry Program Exchange 8, 318 (1975)
19) P.v.R.Schleyer, J.E.Williams und K.R.Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970)
20) E.Osawa, G.Szalontai und A.Tsurumoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1983, 1209
21) E.M.Engler, J.D.Andose und P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973)
22) H.-D.Martin, B.Mayer, M.Pütter und H.Höchstetter, Angew. Chem. 93, 695 (1981)
23) H.M.Frey und I.D.R.Stevens, Trans. Faraday Soc. 61, 90 (1965)
24) J.P.Chesick, J. Phys. Chem. 68, 2033 (1964)

25) M.L.Halberstadt und J.P.Chesick, J. Am. Chem. Soc. 84, 2688 (1962)
26) C.Steel, R.Zand,P.Hurwitz und S.G.Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679 (1964)
27) H.J.Ihde, 'Development of Modern Chemistry', Harper, New Yor (1964)
28) G.Maier, S.Pfriem, U.Schäfer, K.-D.Malsch und R.Matusch, Chem. Ber. 114, 3965 (1981)
29) P.E.Eaton und T.W.Cole, Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 3157 (1964)
30) R.J.Ternansky, D.W.Balogh und L.A.Paquette, J. Am. Chem. So 104, 4503 (1982)
31) M.Avram, I.G.Dinulescu, E.Marica, E.Sliam und C.D.Nenitzesc Chem. Ber. 97, 382 (1964)
32) R.Walsh, H.-D.Martin, M.Kunze, A.Oftring und H.-D. Beckhaus J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 1076
33) H.-D.Martin und E.Eisenmann, Tetrahedron Lett. 1975, 661
34) H.-D.Martin, B.Heiser und M.Kunze, Angew. Chem. 90, 735 (19
35) H.-D.Martin, E.Eisenmann, M.Kunze und V.Bonaciĉ-Kontecký, Chem. Ber. 113, 1153 (1980)
36) N.J.Turro, J.Lin, H.-D.Martin und M.Kunze, Tetrahedron Lett 21, 1299 (1980)
37) H.-D.Martin, M.Kunze, H.-D.Beckhaus, R.Walsh und R.Gleiter, Tetrahedron Lett. 1979, 3069
38) J.Leitich, Int. J. Chem. Kinet. 11, 1249 (1979)
39) K.B.Wiberg und M.G.Matturo, Tetrahedron Lett. 22, 3481 (198
40) J.A.Berson, W.Bauer und M.M.Campell, J. Am. Chem. Soc. 92, 7515 (1970)
41) H.Tanida, S.Teratake, Y.Hata und M.Watanabe, Tetrahedron Lett. 1969, 5345
42) W.R.Roth, F.-G.Klärner, W.Grimme, H.G.Köser, R.Busch, B.Muskulus, R.Breuckmann, B.P.Scholz und H.-W.Lennartz, Chem. Ber. 116, 2717 (1983)
43) W.v.E.Doering und A.K.Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)

44) H.E.Simmons und R.D.Smith, J. Am. Chem. Soc. 80, 5323 (1958)
45) H.E.Simmons und R.D.Smith, J. Am. Chem. Soc. 81, 4256 (1959)
46) M.Jones und R.A.Moss, 'Carbenes', 2 Bde., John Wiley & Sons, New York (1973-1975)
47) W.Kirmse, 'Carbene Chemistry', 2nd ed., Academic Press, New York (1971)
48) D.Wendisch in 'Houben-Weyl-Müller: 'Methoden der Organischen Chemie', Bd. IV/3, 4.Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart (1971)
49) L.H.Sternbach, Angew. Chem. 83, 70 (1971)
50) H.-D.Martin, Dissertation Freiburg i.B. 1968
51) H.Prinzbach und H.-D.Martin, Chimia 23, 37 (1969)
52) M.R.Bryce, R.D.Chamber und G.Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 76
53) B.J.Mayer, Diplomarbeit Würzburg 1978
54) H.-D.Martin und M.Hekman, Angew. Chem. 84, 996 (1972)
55) M.Hekman, Dissertation Würzburg 1978
56) I.J.Turchi, C.A.Maryanoff und A.R.Mastrocola, J. Heterocycl. Chem. 17, 1593 (1980)
57) H.-D.Martin, R.Iden, F.-J.Mais, G.Kleefeld, A.Steigel, B.Fuhr, O.Rümmele, A.Oftring und E.Schwichtenberg, Tetrahedron Lett. 24, 5469 (1983)
58) H.-D.Martin, F.-J.Mais, B.Mayer, H.J.Hecht, M.Hekman und A.Steigel, Monatsh. Chem. 114, 1145 (1983)
59) F.-J.Mais, Dissertation Düsseldorf 1985
60) E.E.v.Tamelen und D.Carty, J. Am. Chem. Soc. 89, 3022 (1967)
61) M.G.Barlow, G.M.Morrison, R.N.Haszeldine, W.D.Norton, P.Shan-Luckham und M.D.Ward, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2101
62) M.G.Barlow, S.Culsham, R.N.Haszeldine und W.D.Norton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2105
63) J.Kurita, K.Iwata, M.Hasebe und T.Tsuchiya, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 941
64) H.-D.Martin, H.Höchstetter und A.Steigel, Tetrehedron Lett. 25, 297 (1984)

65) H.Höchstetter, Dissertation Düsseldorf 1985
66) E.Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960)
67) E.Vogel, K.-H.Ott und K.Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961)
68) E.L.Stogryn und S.J.Brois, J. Org. Chem. 30, 88 (1965)
69) E.L.Stogryn und S.J.Brois, J. Am. Chem. Soc. 89, 605 (1967)
70) J.C.Pommelet und J.Chuche, Tetrahedron Lett. 1974, 3897
71) R.A.Braun, J. Org. Chem. 28, 1383 (1963)
72) E.L.Stogryn, M.H.Gianni und A.J.Passannante, J. Org. Chem. 29, 1275 (1964)
73) E.Vogel und H.Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967)
74) J.C.Pommelet, N.Manisse und J.Chuche, Tetrahedron 28, 3929 (1972)
75) J.-C.Paladini und J.Chuche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 197
76) M.P.Schneider und M.Schnaithmann, J. Am. Chem. Soc. 101, 254 (1979)
77) W.L.Mock, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1254
78) L.A.Paquette und S.Maiorana, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 313
79) E.Vogel und R.Erb, Angew. Chem. 74, 76 (1962)
80) E.Vogel, R.Erb, G.Lenz und A.A.Bothner-By, Liebigs Ann. Che 682, 1 (1964)
81) H.P.Figeys und R.Jammar, Tetrahedron Lett. 21, 2995 (1980)
82) S.J.Rhoads und R.D.Cockroft, J. Am. Chem. Soc. 91, 2815 (1969)
83) W.v.E.Doering und W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
84) J.J.Gajewski und N.D.Conrad, J. Am. Chem. Soc. 100, 6268 (1978)
85) H.A.Staab und F. Vögtle, Chem. Ber. 98, 2701 (1965)
86) E.Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962)
87) W.v.E.Doering und W.R.Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963)
88) G.Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967)

89) T.Toda, J. Syn. Org. Chem. 30, 412 (1972)
90) L.A.Paquette, Angew. Chem. 83, 11 (1971)
91) E.Vogel, W.A.Böll und H.Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609
92) L.A.Paquette und D.E.Kuhla, Tetrahedron Lett. 1967, 4517
93) L.A.Paquette, D.E.Kuhla, J.H.Barrett und R.J.Haluska, J. Org. Chem. 34, 2866 (1969)
94) R.J.Cotter und W.F.Beach, J. Org. Chem. 29, 751 (1964)
95) N.R.Yangar, R.B.Bambal und A.G.Lugade, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 790
96) K.Hafner und C.König, Angew. Chem. 75, 89 (1963)
97) W.Lwowski, T.J.Maricich und T.W.Mattingly, J. Am. Chem. Soc. 85, 1200 (1963)
98) W.Lwowski und T.J.Maricich, J. Am. Chem. Soc. 87, 3630 (1965)
99) W.Lwowski und R.J.Johnson, Tetrahedron Lett. 1967, 841
100) R.Huisgen, Angew. Chem. 67, 756 (1955)
101) R.Huisgen, D.Vossius und M.Appl, Chem Ber. 91, 1 (1958)
102) R.Huisgen und M.Appl, Chem. Ber. 91, 12 (1958)
103) R.Huisgen und M.Appl, Chem. Ber. 92, 2961 (1959)
104) W.v.E.Doering und R.A.Odum, Tetrahedron 22, 81 (1966)
105) R.J.Sundberg, S.R.Suter und M.Brenner, J. Am. Chem. Soc. 94, 513 (1972)
106) B.A.DeGraff, D.W.Gillespie und R.J.Sundberg, J. Am. Chem. Soc. 96, 7491 (1974)
107) R.J.Sundberg und R.H.Smith, J. Org. Chem. 36, 295 (1971)
108) A.C.Mair und M.F.G.Stevens, J. Chem. Soc.C 1971, 2317
109) R.Purvis, R.K.Smalley, W.A.Strachan und H.Suschitzky, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1978, 191
110) J.Rigaudy, C.Igier und J.Barcelo, Tetrahedron Lett. 1975, 3845
111) E.F.V.Scriven und D.R.Thomas, Chem. Ind. (London) 1978, 385
112) H.Takeuchi und K.Koyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 202
113) H.Takeuchi und K.Koyama, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 1269

114) R.Colman, E.F.V. Scriven, H.Suschitzky und D.R.Thomas, Chem. Ind. 1981, 249
115) R.K.Smally, W.A.Strachan und H.Suschitzky, Synthesis 1974, 503
116) R.J.Sundberg, S.R.Suter und B.P.Das, Tetrahedron Lett. 1970, 790
117) R.J.Sundberg, B.P.Das und R.H.Smith, J. Am. Chem. Soc. 91, 658 (1969)
118) J.I.G.Cadogan und M.J.Todd, J. Chem. Soc. C 1969, 2809
119) F.R.Atherton und R.W.Lambert, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 1079
120) M.Masaki, K.Fukui und J.Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2013 (1977)
121) R.A.Odum und M.Brenner, J. Am. Chem. Soc. 88, 2074 (1966)
122) O.L.Chapman und J.P.Leroux, J. Am. Chem. Soc. 100, 282 (1978
123) O.L.Chapman, R.S.Sheridan und J.P.Leroux, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 334 (1979)
124) I.R.Dunken und P.C.P.Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 499
125) D.D.Shillady und C.R.Trindle, Theor. Chim. Acta 43, 137 (1976)
126) O.Meth-Cohn, D.Patel und S.Rhouati, Tetrahedron Lett. 23, 5085 (1982)
127) S.Schweizer und A.Parham, J. Am. Chem. Soc. 82, 4085 (1960)
128) T.Masamune, Chem. Ind. (London) 1965, 184
129) S.Berger, G.Hennes und A.Riecker, Tetrahedron Lett. 1971, 1257
130) A.Riecker, G.Hennes und S.Berger, Chem. Ber. 108, 3700 (197
131) H.H.Eckhardt, D.Hege, W.Masca, H.Perst und R.Schmidt, Angew Chem. 93, 713 (1981)
132) L.A.Paquette, J. Am. Chem. Soc. 84, 4987 (1962)
133) L.A.Paquette, J. Am. Chem. Soc. 85, 3288 (1963)

134) W.Theilacker, K.Ebke, L.Seidl und S.Schwerin, Angew. Chem. 75, 208 (1963)
135) L.A.Paquette und W.C.Farley, J. Am. Chem. Soc. 89, 3595 (1967)
136) H.-D.Becker und K.Gustafsson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977)
137) H.H.Eckhardt, H.Perst und M.Marsch, Tetrahedron Lett. 1979, 4975
138) H.Kwart, D.A.Benko, J.Streith, D.J.Harris und J.L.Schuppiser, J. Am. Chem. Soc. 100, 6501 (1978)
139) H.Kwart, D.A.Benko, J.Streith und J.L.Schuppiser, J. Am. Chem. Soc. 100, 6502 (1978)
140) J.Streith, J.P.Luttringer und M.Nastasi, J. Org. Chem. 36, 2962 (1971)
141) V.Snieckus und J.Streith, Acc. Chem. Res. 14, 348 (1981)
142) H.-J.Timpe, Adv. Heterocycl. Chem. 17, 213 (1974)
143) M.Nastasi, Heterocycles 4, 1509 (1976)
144) J.Streith, Heterocycles 6, 2021 (1977)
145) G.G.Spence, E.C.Taylor und O.Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970)
146) O.Buchardt, C.L.Pedersen und N.Harrit, J. Org. Chem. 37, 3592 (1972)
147) C.Kaneko, S.Yamada und M.Ishikawa, Tetrahedron Lett. 1966, 2145
148) O.Buchardt, Tetrahedron Lett. 1966, 6221
149) K.-H.Wünsch und H.Bajdala, Z. Chem. 10, 144 (1970)
150) F.Bellamy und J.Streith, Heterocycles 4, 1391 (1976)
151) C.Kaneko, N.Okuda, Y.Narasawa und M.Somei, Tetrahedron Lett. 1978, 2799
152) A.Abini, G.F.Bettinetti und G. Minol, Tetrahedron Lett. 1979, 3761
153) O.Buchardt, J.J.Christensen, P.E.Nielsen, R.R.Koganty, L.Finsen, C.Lohse und J.Becher, Acta Chem. Scand., Ser. B, 34, 31 (1980)
154) A.Alkaitis und M.Calvin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 292

155) D.J.Anderson und A.Hassner, J. Am. Chem. Soc. 93, 4339 (1971)
156) A.Hassner und D.J.Anderson, J. Org. Chem. 39, 3070 (1974)
157) D.J.Anderson, A.Hassner und D.Y.Tang, J. Org. Chem. 39, 3076 (1974)
158) W.Dittmar, J.Sauer und A.Steigel, Tetrahedron Lett. 1969, 5171
159) A.Steigel, J.Sauer, D.A.Kleier und G.Binsch, J. Am. Chem. Soc. 94, 2770 (1972)
160) U.Göckel, U.Hartmannsgruber, A.Steigel und J.Sauer, Tetrahedron Lett. 21, 595 (1980)
161) U.Göckel, U.Hartmannsgruber, A.Steigel und J.Sauer, Tetrahedron Lett. 21, 599 (1980)
162) G.Heinrichs, H.Krapf, B.Schröder, A.Steigel, T.Troll und J.Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 1617
163) D.J.Anderson und A.Hassner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 45
164) G.C.Johnson und R.H.Levin, Tetrahedron Lett. 1974, 2303
165) V.Nair, J. Heterocycl. Chem. 1975, 183
166) H.Plieninger und D.Wild, Chem. Ber. 99, 3070 (1966)
167) M.S.Lin und V.Snieckus, J. Org. Chem. 36, 645 (1971)
168) P.D.Davis und D.C.Neckers, Tetrahedron Lett. 1978, 2979
169) D.N.Reinhoudt und C.G.Kouwenhoven, Tetrahedron Lett. 1972, 5203
170) D.N.Reinhoudt und C.G.Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 129 (1974)
171) D.N.Reinhoudt und C.G.Kouwenhoven, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1232
172) Y.Kobayashi und Y.Hanzawa, Tetrahedron Lett. 1978, 4301
173) D.N.Reinhoudt und C.G.Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 865 (1973)
174) H.Wamhoff und J.Hartlapp, Chem. Ber. 109, 1269 (1976)
175) H.Wamhoff, G.Haffmanns und H.Schmidt, Chem. Ber. 116, 1691 (1983)

176) H.Takanata, A.Tomiguchi und T.Yamazaki, Heterocycles 16, 1569 (1981)
177) H.Takanata, A.Tomoguchi, A.Kaginara und T.Yamazaki, Chem. Pharm. Bull. 30, 3959 (1982)
178) H.Wamhoff und G.Hendrikx, Chem. Ber. 118, 863 (1985)
179) K.C.Brannock, R.D.Burpitt, V.W.Goodlett und J.G.Thweatt, J. Org. Chem. 28, 1464 (1963)
180) K.C.Brannock, R.D.Burpitt, V.W.Goodlett und J.G.Thweatt, J. Org. Chem. 29, 818 (1964)
181) S.Fries und K.Gollnick, Angew. Chem. 92, 848 (1980)
182) K.Gollnick und S.Fries, Angew. Chem. 92, 848 (1980)
183) A.G.Schulz und T.F.Fedynyshyn, Tetrahedron 38, 1761 (1982)
184) T.Sano und Y.Tsuda, Heterocycles 4, 1229 (1976)
185) T.Sano, Y.Tsuda, H.Ogura, F.Furuhata und Y.Iitaka, Heterocycles 4, 1233 (1976)
186) T.Sano, Y.Horiguchi und Y.Tsuda, Heterocycles 12, 1427 (1979)
187) T.Sano, Y.Horiguchi und Y.Tsuda, Heterocycles 9, 731 (1978)
188) T.Sano, Y.Horiguchi und Y.Tsuda, Heterocycles 19, 155 (1982)
189) T.Sano, Y.Horiguchi, S.Kambe und Y.Tsuda, Heterocycles 16, 363 (1981)
190) J.A.Moore, J. Org. Chem. 20, 1607 (1955)
191) J.A.Moore und R.W.Medeiros, J. Am. Chem. Soc. 81, 6026 (1959)
192) J.A.Moore, F.J.Marascia, R.W.Medeiros und R.L.Wineholt, J. Org. Chem. 31, 34 (1966)
193) J.A.Moore, J. Am. Chem. Soc. 77, 3417 (1954)
194) R.M.Acheson, 'An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds', Third Edition, J.Wiley & Sons, New York-London-Syndney-Toronto (1976)
195) J.A.Moore und E.Mitchell in 'Heterocyclic Compounds', Vol. 9, S. 224, J.Wiley & Sons, New York-London-Sydney (1967)

196) H.N.C.Wong, T.K.Ng und T.Y.Wong, Heterocycles 20, 1815 (1983
197) H.Prinzbach, M.Argüelles und E.Dickrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966)
198) H.Prinzbach, P.Vogel und W.Auge, Chimia 21, 469 (1967)
199) H.Prinzbach und P.Vogel, Helv. Chim. Acta 52, 396 (1969)
200) W.Eberbach, M.Perroud-Argüelles, H.Achenbach, E.Druckrey und H.Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579 (1971)
201) W.Tochtermann und P.Rösner, Tetrahedron Lett. 21, 4905 (198
202) H.Prinzbach, Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968)
203) H.Prinzbach, R.Fuchs und R.Kitzing, Angew. Chem. 80, 78 (1968)
204) H.Prinzbach, R.Fuchs, R.Kitzing und H.Achenbach, Angew. Chem. 80, 699 (1968)
205) R.C.Bansal, A.W.McCulloch und A.G.McInnes, Can. J. Chem. 47 2391 (1969)
206) G.Kaupp, J.Perrelen, R.Leute und H.Prinzbach, Chem. Ber. 103, 2288 (1970)
207) H.Prinzbach, G.Kaupp, R.Fuchs, M.Joyeux, R.Kitzing und J.Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973)
208) E.Haselbach und H.-D.Martin, Helv. Chim. Acta 57, 472 (1974
209) H.Prinzbach und H.Babsch, Heterocycles 11, 113 (1978)
210) H.Prinzbach und H.Babsch, Angew. Chem. 87, 772 (1975)
211) A.Hassner, R.D'Costa, A.T.McPhail und W.Butler, Tetrahedro Lett. 22, 3691 (1981)
212) A.Hassner, W.Chau und R.D'Costa, Isr. J. Chem. 22, 76 (198
213) R.Roulet, J.Wenger, M.Hardy und P.Vogel, Tetrahedron Lett. 1974, 1479
214) H.Hogeveen und B.J.Nusse, J. Am. Chem. Soc. 100, 3110 (197
215) D.Stusche und H.Prinzbach, Chem. Ber. 106, 3817 (1973)
216) A.W.McCullough, B.Stanovnik und A.G.McInnes, Can. J. Chem. 49, 241 (1971)
217) A.Padwa und P.H.J.Carlsen in 'Reactive Intermediates' (R.A.Abramovitch), Vol. 2, S. 55, Plenum, New York 1982

218) A.Padwa und J.Smolanoff, Tetrahedron Lett. 1974, 33
219) T.Mukai und H.Sukawa, Tetrahedron Lett. 1973, 1835
220) T.Mukai, T.Kumagai und O.Seshimoto, Pure Appl. Chem. 49, 287 (1976)
221) J.-P.LeRoux, J.-C.Cherlon und P.-L.Desbene, Comptes rendus, Ser C 280, 37 (1975)
222) T.Toda, T.Takase, T.Mukai und Y.Suzuki, Heterocycles 11, 331 (1978)
223) W.Eberbach, G.König und U.Trostmann, Tetrahedron Lett. 1979, 4649
224) M.Christl, Angew. Chem. 93, 515 (1981)
225) M.Christl, H.Leininger und E.Brunn, J. Org. Chem. 47, 661 (1982)
226) M.Christl, Angew. Chem. 85, 665 (1973)
227) M.Christl und H.Leininger, Tetrahedron Lett. 1979, 1553
228) H.Leininger und M.Christl, Angew. Chem. 92, 466 (1980)
229) M.U.Bombala und S.V.Ley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1979, 3013
230) I.Murata, T.Tatsuoka und Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. 1973, 4261
231) I.Murata, T.Tatsuoka und Y. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974)
232) D.J.Cardin, B.Cetinskaya, M.J.Doyle und M.F.Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973)
233) Y.Kobayashi, Y.Hanzawa, W.Miyashita, T.Kashiwasi, T.Nakano und I.Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. 101, 6445 (1979)
234) Y.Kobayashi, T.Nakano, M.Nakajima und I. Kumadaki, Tetrahedron Lett. 22, 1113 (1981)
235) Y.Kobayashi und I.Kumadaki, Adv. Heterocycl. Chem. 31, 169 (1982)
236) F.W.Fowler, Angew. Chem. 83, 147 (1971)
237) S.R.Tanny, J.Grossman und F.W.Fowler, J. Am. Chem. Soc. 94, 6495 (1972)
238) S.R.Tanny und F.W.Fowler, J. Am. Chem. Soc. 95, 7320 (1973)

239) K.Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963)
240) E.Vogel, H.-J.Altenbach, J.-M.Drossard, H.Schmickler und H.Stegelmeier, Angew. Chem. 92, 1053 (1980)
241) I.Murata, T.Tatsuoka und Y.Sugihara, Tetrahedron Lett. 1974 199
242) I.Murata und T.Tatsuoka, Tetrahedron Lett. 1975, 2697
243) D.N.Reinhoudt und C.G.Kouwenhoven, Tetrahedron 30, 2093 (1974)
244) K.Yamamoto, S.Yamazaki, Y.Kohashi, I.Murata, Y.Kai, N. Kanehisa, K.Miki und N.Kasai, Tetrahedron Lett. 23, 3195 (1982)
245) K.Yamamoto, S.Yamazaki, Y.Kohashi, A.Matsukawa, I.Murata Chem. Lett. 1982, 1843
246) K.Nishino, S.Yano, Y.Kohashi, K.Yamamoto und I.Murata, J. Am. Chem. Soc. 101, 5059 (1979)
247) I.Murata, K.Nishino, S.Yano, Y.Kohashi und K.Yamamoto, Croat. Chem. Acta 53, 615 (1980)
248) I.Murata und N.Nakasuji, Top. Curr. Chem. 97, 33 (1981)
249) M.J.S.Dewar und N.Trinajstić, J. Am. Chem. Soc. 92, 1453 (1970)
250) E.Heilbronner, T.Hoshi, J.L.v.Rosenberg und K.Hafner, Nouv. J. Chim. 1, 105 (1977)
251) B.A.Hess und L.A.Schaad, J. Am. Chem. Soc. 95, 3907 (1973)
252) N.K.Gupta und F.W.Birss, Tetrahedron 36, 2711 (1980)
253) A.Schönberg, J. Org. Chem. 23, 104 (1953)
254) R.Gleiter, G.Krennrich, D.Cremer, K.Yamamoto und I.Murata, J. Am. Chem. Soc. 107, 6874 (1985)
255) K.Yamamoto, S.Yamazaki, H.Osedo und I.Murata, Angew. Chem. 98, 639 (1986)
256) R.H.Schlessinger und G.S.Ponticello, Tetrahedron Lett. 19 3017
257) H.Hofmann und A.Molnar, Tetrahedron Lett. 1977, 1985
258) H.Hofmann und H.Gaube, Chem. Ber. 112, 781 (1979)
259) W.L.Mock, J. Am. Chem. Soc. 89, 1281 (1967)

260) F.W.Fowler, J. Org. Chem. 37, 1321 (1972)
261) P.Beeken, J.N.Bonfiglio, I.Hasan, J.J.Piwinski, B.Weinstein, K.A.Zollo und F.W.Fowler, J. Am. Chem. Soc. 101, 6677 (1979)
262) R.C.DeSelms und W.R.Schleigh, Tetrahedron Lett. 1972, 3563
263) W.L.Dilling, N.B.Tefertiller und A.B.Mitchell, Mol. Photochem. 5, 371 (1973)
264) E.J.Corey und J.Streith, J. Am. Chem. Soc. 86, 950 (1964)
265) H.Furrer, Chem. Ber. 105, 2780 (1972)
266) P.S.Engel, Chem. Rev. 80, 99 (1980)
267) E.E.v.Tamelen und S.P.Pappas, J. Am. Chem. Soc. 84, 3789 (1962)
268) E.E.v.Tamelen und S.P.Pappas, J. Am. Chem. Soc. 85, 3297 (1963)
269) J.N.Bonfiglio, I.Hasan, J.J.Piwinski, B.Weinstein und F.W.Fowler, J. Am. Chem. Soc. 98, 2344 (1976)
270) K.E.Wilzbach und D.J.Rausch, J. Am. Chem. Soc. 92, 2178 (1970)
271) a) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
b) R.B.Woodward und R.Hoffmann, 'Erhaltung der Orbitalsymmetrie', Verlag Chemie, Weinheim 1970
272) H.-D.Martin und M.Hekman, Angew. Chem. 88, 447 (1976)
273) G.Erker, Dissertation , Universität Bochum 1973
274) M.J.Goldstein, R.S.Leight und M.S.Lipton, J. Am. Chem. Soc. 98, 5717 (1976)
275) P.E.Hansen und J.J.Led, Org. Magn. Reson. 15, 288 (1981)
276) H.-O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, '^{13}C-NMR-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart-NewYork 1984
277) J.C.Sheehan und R.W.Tulis, J. Org. Chem. 39, 2264 (1974)
278) J.J.Burke und P.C.Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. 86, 1870 (1964)
279) J.B.Lambert, S.M.Wharry, E.Block und A.A.Bazzi, J. Org. Chem. 48, 3982 (1983)
280) M.Periasamy, Heterocycles 18, 127 (1982)

281) G.E.Maciel und G.B.Savitsky, J. Phys. Chem. 69, 3925 (1965)
282) T.Kametani, T.Mochizùki und T.Honda, Heterocycles 19, 89 (1982)
283) C.Kaneko, T.Naito und A.Saito, Tetrahedron Lett. 25, 1591 (1984)
284) E.Ager, G.E.Chivers und H.Suschitzky, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 1125
285) H.Fujii, K.Shiba und C.Kaneko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 537
286) C.Kaneko, K.Shiba, H.Fujii und Y.Momose, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1177
287) J.Brennan, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 880
288) W.J.Begley, G.Lowe, A.K.Cheetham und J.M.Newsam, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 2620
289) N.Katagiri, M.Sato, N.Yoneda, S.Saikawa, T.Sakamoto, M.Muto und C.Kaneko, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1986, 1289
290) C.Kaneko, N.Katagiri, M.Sato, M.Muto, T.Sakamoto und S.Saikawa, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1986, 1283
291) E.C.Taylor und W.W.Paudler, Tetrahedron Lett. 1960, 1
292) W.A.Ayer, R.Hayatsu, P.deMayo, S.T.Reid und J.B.Stothers, Tetrahedron Lett. 1961, 648
293) G.Slomp, F.A.Mackellar und L.A.Paquette, J. Am. Chem. Soc. 83, 4472 (1961)
294) M.Laing, Proc. Chem. Soc. 1964, 343
295) L.J.Sharp und G.S.Hammond, Mol. Photochem. 2, 225 (1970)
296) Y.Nakamura, T.Kato und Y.Morita, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 1187
297) Y.Ogata und K.Takagi, J. Am. Chem. Soc. 96, 5933 (1974)
298) Y.Ogata und K.Takagi, J. Org. Chem. 43, 944 (1978)
299) H.Hogeveen und D.M.Kok, J. Org. Chem. 47, 997 (1982)
300) P.B.Driessen und H.Hogeveen, J. Am. Chem. Soc. 100, 1193 (1978)

301) H.Hogeveen, R.F.Kingma und D.M.Kok, J. Org. Chem. 47, 989 (1982)
302) P.B.Driessen und H.Hogeveen, J. Organomet. Chem. 156, 265 (1978)
303) F. Van Rantwijk, R.E. Van der Stoel und H. Van Bekkum, Tetrahedron 34, 569 (1978)
304) D.E.Dorman, M.J.Jautelat und J.D.Roberts, J. Org. Chem. 36, 2757 (1971)
305) K.D.Barrow und T.M.Spotswood, Tetrahedron Lett. 1965, 3325
306) R.M.Moriarty und J.M.Kliegman, J. Org. Chem. 31, 3007 (1966)
307) P.E.Hansen, Progr. in NMR-Spectr. 14, 175 (1981)
308) C.K.Ingold, J. Chem. Soc. 1922, 1133
309) P.Eisenbarth und M.Regitz, Angew. Chem. 94, 935 (1982)
310) P.Eisenbarth und M.Regitz, Chem. Ber. 115, 3796 (1982)
311) P.Eisenbarth, G.Maas und M.Regitz, J. Am. Chem. Soc. 105, 5134 (1983)
312) M.Regitz und P.Eisenbarth, Chem. Ber. 117, 1991 (1984)
313) J.Fink und M.Regitz, Tetrahedron Lett. 25, 1711 (1984)
314) J.Fink, W.Rösch, U.-J.Vogelbacher und M.Regitz, Angew. Chem. 98, 265 (1986)
315) J.Fink und M.Regitz, Bull. Soc. Chim. Fr. 1986, 239
316) R.Breslow, J.Napierski und A.H.Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 94, 5906 (1972)
317) H.C.Volger und M.M.P.Gaasbeck, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 1290 (1968)
318) E.Ratajczak und A.F.Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. A 1968 509
319) M.J.Goldstein und R.S.Leight, J. Am. Chem. Soc. 99, 8112 (1977)
320) P.Lechtken, R.Breslow, A.H.Schmidt und N.J.Turro, J. Am. Chem. Soc. 95, 3025 (1973)
321) M.J.S.Dewar und S.Kirschner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 463

322) M.J.S.Dewar, S.Kirschner und H.W.Kollmar, J. Am. Chem. Soc. 96, 7579 (1974)
323) R.N.McDonald und C.E.Reineke, J. Am. Chem. Soc. 87, 3020 (1965)
324) S.Cremer und R.Srinivasan , Tetrahedron Lett. 1960, 24
325) K.B.Wiberg und M.G.Matturro, Tetrahedron Lett. 22, 3481 (1981)
326) L.A.Paquette und J.A.Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 92, 3215 (1970)
327) W.R.Roth und M.Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 3865
328) M.J.Goldstein und M.S.Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 5119 (1972)
329) W.v.E.Doering, V.G.Toscano und G.H.Beasley, Tetrahedron 27, 5299 (1971)
330) C.Steel, R.Zand, P.Hurwitz und S.G.Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679 (1964)
331) M.J.S.Dewar, G.P.Ford, M.C.McKee, H.S.Rzepa und L.E.Wade, J. Am. Chem. Soc. 99, 5069 (1977)
332) K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier und P.Warner, J. Am. Chem. Soc. 93, 246 (1971)
333) J.Casanova, J.Bragin und F.D.Cottrell, J. Am. Chem. Soc. 100, 2264 (1978)
334) K.B.Wiberg und M.E.Jason, J. Am. Chem. Soc. 98, 3393 (1976)
335) K.B.Wiberg, M.G.Matturro und R.Adams, J. Am. Chem. Soc. 103 1600 (1981)
336) K.B.Wiberg, M.G.Matturro, P.J.Okarma und M.E.Jason, J. Am. Chem. Soc. 106, 2194 (1984)
337) M.E.Jason, J.A.McGinnety und K.B.Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 96, 6531 (1974)
338) M.J.S.Dewar und W.-K.Li, J. Am. Chem. Soc. 96, 5569 (1974)
339) R.Breslow, J.Napierski und T.C.Clarke, J. Am. Chem. Soc. 9 6275 (1975)
340) M.J.S.Dewar, G.P.Ford, J.P.Ritchie und H.S.Rzepa, J. Chem. Res. (S) 1978, 26

341) J.Joussot-Dubien und J.Houdard-Pereyre, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2619

342) S.Caplain und A.Lablache-Combier, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1247

343) S.Caplain, J.P.Catteau und A.Lablache-Combier, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1475

344) a) M.G.Barlow, J.P.Dingwall und R.N.Haszeldine, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1580
b) M.G.Barlow, J.P.Dingwall und R.N.Haszeldine, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 1542

345) R.D.Chambers und R.Middleton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 154

346) E.Ratajczak und B.Sztuba, J. Photochem. 13, 233 (1980)

347) R.Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 82, 775 (1960)

348) H.Morrison, J. Am. Chem. Soc. 87, 932 (1965)

349) N.C.Yang, M.Nussim und D.R.Coulson, Tetrahedron Lett. 1965, 1525

350) J.K.Crandall und C.F.Mayer, J. Org. Chem. 34, 2814 (1969)

351) H.Javaheripour und D.C.Neckers, J. Org. Chem. 42, 1844 (1977)

352) C.Y.Lin und A.Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1111

353) E.Hedaya, R.D.Miller, D.W.McNeil, P.F.D.Angelo und P.Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969)

354) O.L.Chapman, C.L.McIntosh und J.Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 614 (1973)

355) M.Rosenblum, B.North, D.Wells und W.P.Giering, J. Am. Chem. Soc. 94, 1239 (1972)

356) M.Rosenblum und C.Galsonis, J. Am. Chem. Soc. 89, 5074 (1967)

357) M.D.Rausch und A.V.Grossi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 401

358) O.L.Chapman, C.L.McIntosh und J.Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 244 (1973)

359) R.G.S.Pong und J.S.Shirk, J. Am. Chem. Soc. 95, 248 (1973)
360) E.J.Corey und W.H.Pirkle, Tetrahedron Lett. 1967, 5255
361) V.Eck, C.Müller, R.Schulz, A.Schweig und H.Vermeer, J. Electron. Spectr. and Rel. Phenom. 17, 67 (1979)
362) P.deMayo und R.W.Yip, Proc. Chem. Soc. 1964, 84
363) J.F.King, E.G.Lewars, D.R.K.Harding und R.M.Enanoza, Can. J. Chem. 53, 3656 (1975)
364) B.Gorewit und M.Rosenblum, J. Org. Chem. 38, 2257 (1973)
365) L.A.Paquette, R.W.Houser und M.Rosen, J. Org. Chem. 35, 905 (1970)
366) H.Hogeveen, R.F.Kingma und D.M.Kok, J. Org. Chem. 47, 1909 (1982)
367) K.L.Wierzchowski, D.Shuger und A.R.Katritzky, J. Am. Chem. Soc. 85, 827 (1963)
368) C.G.Allison, R.D.Chambers, Y.A.Cheburkov, J.A.H.MacBride und W.K.R.Musgrave, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1200
369) R.D.Chambers, W.K.R.Musgrave und K.C.Srivaslava, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 264
370) R.D.Chambers und J.R.Malakiewicz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 1005
371) R.D.Chambers, J.R.Malakiewicz und K.C.Srivaslava, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 1130
372) L.J.Altman, M.F.Semmelhack, R.B.Hornby und J.C.Vederas, J. Chem. Soc. , Chem. Commun. 1968, 686
373) R.N.Warrener, E.E.Nunn und M.N.Paddon-Row, Aust. J. Chem. 32, 2659 (1979)
374) S.Masamune, N.Nakamura und J.Spadaro, J. Am. Chem. Soc. 97, 918 (1975)
375) E.A.Wildi und B.K.Carpenter, Tetrahedron Lett. 1978, 2469
377) T.Nishio, A.Kato, C.Kashima und Y.Omote, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1980, 607
378) T.Nishio, K.Katahira und Y.Omote, Tetrahedron Lett. 21, 2825 (1980)

379) T.Nishio und Y.Omote, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983 1773
380) S.Hirokami, T.Takahashi, M.Nagata, Y.Hirai und T.Yamazaki, J. Org. Chem. 46, 1769 (1981)
381) T.Takahashi, S.Hirokami, K.Kato , M.Nagata und T.Yamazaki, J. Org. Chem. 48, 2914 (1983)
382) A.Krantz und B.Hoppe, J. Am. Chem. Soc. 97, 6590 (1975)
383) G.Maier und U.Schäfer, Tetrahedron Lett. 1977, 1053
384) G.Maier und U.Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 1980, 798
385) P.DeMayo, A.C.Weedon und R.W.Zabel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 881
386) R.M.Hochstrasser und A.B.Smith, III., J. Am. Chem. Soc. 99, 271 (1977)
387) A.Padwa, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, John Wiley, New York, 1984
388) I.Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979
389) K.Fukui, T.Yonezawa und H.Shingu, J. Chem. Phys. 20, 722 (1952)
390) K.Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 498 (1966)
391) K.Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970)
392) K.Fukui, Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971)
393) R.Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976)
394) R.Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963)
395) I.L.Smith, Chem. Rev. 23, 193 (1938)
396) R.Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963)
397) P.Stuckwish, Synthesis 1973, 469
398) R.Huisgen, Helv. Chim. Acta 50, 2421 (1967)
399) R.Huisgen, R.Grashey, M.Seidl, H.Knupfer und R.Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962)
400) R.Huisgen und W.Plack, Chem. Ber. 105, 2805 (1972)
401) R.Huisgen, G.Binsch und H.König, Chem. Ber. 97, 2869 (1964)
402) R.Huisgen und W.Mack, Chem. Ber. 105, 2815 (1972)
403) R.Grashey, R.Huisgen, K.K.Sun und R.M.Moriarty, J. Org. Chem. 30, 74 (1965)

404) R.Huisgen, R.Grashey, H.Knupfer, R.Kunz und M.Seidl, Chem. Ber. 97, 1085 (1964)
405) R.Huisgen, R.Grashey, E.Aufderhaar und R.Kunz, Chem. Ber. 98, 642 (1965)
406) A.Eckell und R.Huisgen, Chem. Ber. 110, 571 (1977)
407) R.Huisgen, R.Grashey, M.Seidl, G.Wallbillich, H.Knupfer und R.Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 653, 105 (1962)
408) R.Huisgen, H.J.Sturm und G.Binsch, Chem. Ber. 97, 2865 (1964)
409) R.Huisgen und H.Blaschke, Liebigs Ann. Chem. 686, 145 (1965
410) K.Bast, M.Christl, R.Huisgen und W.Mack, Chem. Ber. 105, 2825 (1972)
411) R.Huisgen und J.Wulff, Chem. Ber. 102, 1848 (1969)
412) J.Wulff und R.Huisgen, Chem. Ber. 102, 1841 (1969)
413) H.Blaschke, E.Brunn, R.Huisgen und W.Mack, Chem. Ber. 105, 2841 (1972)
414) R.Huisgen und J.Wulff, Chem. Ber. 102, 1833 (1969)
415) M.G.Evans und E.Warhurst, Trans. Faraday Soc. 34, 614 (1938
416) M.G.Evans, Trans. Faraday Soc. 35, 824 (1939)
417) A.Eckell, R.Huisgen, R.Sustmann, G.Wallbillich, R.Grashey und E.Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967)
418) H.E.Zimmermann, Acc. Chem. Res. 4, 272 (1971)
419) M.J.S.Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971)
420) C.A.Coulson und H.C.Longuet-Higgins, Proc. R. Soc. London, Ser. A 192, 16 (1947)
421) E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendu 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970
422) M.J.S.Dewar und R.C.Daughtery, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1975
423) G.S.Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955)
424) G.Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968)
425) L.Salem, J. Am. Chem. Soc. 90, 543 (1968)
426) L.Salem, J. Am. Chem. Soc. 90, 553 (1968)

427) K.Fukui in Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Academic Press, New York 1964
428) K.Fukui und H.Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 2116 (1966)
429) R.Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717
430) R.Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2721
431) R.Sustmann und H.Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972)
432) R.Huisgen, H.Stangl, H.J.Sturm und H.Wagenhofer, Angew. Chem. 73, 170 (1961)
433) B.Eistert, M.Regitz, G.Helv und H.Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., S.759 Thieme Verlag, Stuttgart 1968
434) R.Huisgen, A.Ohta und J.Geittner, Chem. Pharm. Bull. 23, 2735 (1975)
435) M.Regitz, Diazoalkane, Thieme Verlag, Stuttgart 1977
436) J.Geittner, R.Huisgen und R.Sustmann, Tetrahedron Lett. 1977, 881
437) R.Sustmann, E.Wenning und R.Huisgen, Tetrahedron Lett. 1977, 877
438) R.Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974)
439) R.Huisgen, G.Szeimies und L.Moebius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967)
440) P.Bischof, J.A.Mashmall, E.Heilbronner und V.Hornus, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969)
441) R.Huisgen, M.Seidl, G.Wallbillich und H.Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962)
442) R.Huisgen, R.Sustmann und G.Wallbillich, Chem. Ber. 100, 1786 (1967)
443) J.S.Colvis, A.Eckell, R.Huisgen, R.Sustmann, G.Wallbillich und V.Weberndörfer, Chem. Ber. 100, 1593 (1967)
444) R.Huisgen, H.Knupfer, R.Sustmann, G.Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. 100, 1580 (1967)
445) J.S.Colvis, A.Eckell, R.Huisgen und R.Sustmann, Chem. Ber. 100, 60 (1967)

446) R.Huisgen, K.Adelsberger, E.Aufderhaar, H.Knupfer und G.Wallbillich, Monatsh. Chem. 98, 1618 (1967)
447) K.Bast, M.Christl, R.Huisgen, W.Mack und R.Sustmann, Chem. Ber. 106, 3258 (1973)
448) M.Christl, R.Huisgen und R.Sustmann, Chem. Ber. 106, 3275 (1973)
449) R.Huisgen und M.Christl, Chem. Ber. 106, 3291 (1973)
450) W.Fliege und R.Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2038
451) P.G.DeBenedetti, S.Quartieri, A.Rastelli, M.DeAnnia, C.DeMicheli, R.Gandolfi und P.Gariboldi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 95
452) D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970
453) K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc. 95, 4092 (1973)
454) K.N.Houk, J.Sims, R.E.Duke, R.W.Strozier und J.K.George, J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973)
455) K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts und L.J.Luskus, J. Am. Chem. Soc. 95, 7301 (1973)
456) K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc. 94, 8953 (1972)
457) K.N.Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975)
458) P.Caramella und K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc. 98, 6397 (1976)
459) A.Battaglia, S.M.Shaw, C.S.Hsue und K.N.Houk, J. Org. Chem 44, 2800 (1979)
460) K.N.Houk, N.G.Rodan, C.Santiago, C.J.Gallo, R.W.Gandour und G.N.Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 1504 (1980)
461) J.Bastide, N.E.Ghandour und D.Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. 1972, 4225
462) J.Bastide, N.E.Ghandour und D.Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2290
463) J.Bastide und D.Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973 2294
464) J.Bastide und D.Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974 1037

465) J.Bastide, D.Henri-Rousseau und C.Aspart-Pascot, Tetrahedron 30, 2255 (1974)
466) M.D.Gordon, P.V.Alston und A.R.Rossi, J. Am. Chem. Soc. 100, 5701 (1978)
467) P.Caramella, K.N.Houk und C.N.Dommelsmith, J. Am. Chem. Soc. 99, 3852 (1977)
468) P.Caramella, K.N.Houk und C.N.Dommelsmith, J. Am. Chem. Soc. 99, 4511 (1977)
469) L.Sanche und G.J.Schulz, Phys. Rev. A, 5, 1672 (1972)
470) K.D.Jordan und P.D.Burrow, Acc. Chem. Res. 11, 341 (1978)
471) G.Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964)
472) R.S.Mulliken, J. Phys. Chem. 56, 295 (1952)
473) O.E.Polansky und P.Schuster, Tetrahedron Lett. 1964, 2019
474) T.Minato, S.Yamabe, S.Inagaki, H.Fujimoto und K.Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1619 (1974)
475) G.Leroy und M.Sana, Tetrahedron 31, 2091 (1975)
476) G.Leroy und M.Sana, Tetrahedron 32, 709 (1976)
477) a) G.Leroy, M.-T.Nguyen und M.Sana, Tetrahedron 34, 2459 (1978)
b) G.Leroy und M.Sana, Tetrahedron 32, 1379 (1976)
478) G.Leroy, M.-T.Nguyen und M.Sana, Tetrahedron 32, 1529 (1976)
479) D.Poppinger, J. Am. Chem. Soc. 97, 7486 (1975)
480) D.Poppinger, Aust. J. Chem. 29, 465 (1976)
481) A.Komornicki, J.D.Goddard und H.F.Schäfer III, J. Am. Chem. Soc. 102, 1763 (1980)
482) M.J.S.Dewar, Faraday Discuss., Chem. Soc., No. 62 "Potential Energy Surfaces" 197 (1977)
483) L.A.Burke, G.Leroy und M.Sana, Theoret. Chim. Acta 40, 313 (1975)
484) R.E.Townshend, G.Ramunni, G.Segal, W.J.Hehre und L.Salem, J. Am. Chem. Soc. 98, 2190 (1976)
485) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.H.Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975)

486) b) J.A.Pople und G.A.Segal, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)
c) D.P.Santry und G.A.Segal, J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)
487) M.J.S.Dewar, S.Olivella und H.S.Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100, 5650 (1978)
488) K.v.Auwers und E.E.Cauer, Liebigs Ann. Chem. 470, 284 (1929)
489) R.A.Grieger und C.A.Eckert, J. Am. Chem. Soc. 92, 7149 (1970)
490) M.Franck-Neumann, Angew. Chem. 81, 189 (1969)
491) M.Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. 1968, 2979
492) P.Eilbracht und P.Dahler, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1890
493) P.Eilbracht, P.Dahler und W.Totzauer, Tetrahedron Lett. 1976, 2225
494) C.DeMicheli, A.Gamba-Invernizzi und R.Gandolfi, Tetrahedron Lett. 1975, 2493
495) R.Gandolfi, M.Ratti und L.Toma, Heterocycles 12, 897 (1979)
496) G.Bianchi, C.DeMicheli, A.Gamba und R.Gandolfi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 137
497) C.DeMicheli, A.Gamba-Invernizzi, R.Gandolfi und L.Scevola, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 246
498) M.Burdisso, R.Gandolfi, P.Pevarello, A.L.Poppi und A.Rastel Tetrahedron Lett. 26, 4653 (1985)
499) N.El-Ghandour, O.Henri-Rousseau und J.Soulier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2817
500) M.Franck-Neumann, Angew. Chem. 86, 673 (1974)
501) N.G.Rondan, M.N.Paddon-Row, P.Caramella und K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc. 103, 2436 (1981)
502) A.E.Einstein, Ann. Phys. 17, 132 (1905)
503) N.Svartholm und K.Siegbahn, Arkiv. Mat. Astron. Fys. 33A, 21 (1946)
504) R.G.Steinhardt und E.J.Steinfass, Anal. Chem. 23, 1585 (1951)

505) R.G.Steinhardt und E.J.Steinfass, Anal. Chem. 25, 697 (1953)
506) R.G.Steinhardt, F.A.Granados und G.J.Post, Anal. Chem. 27, 1046 (1955)
507) D.W.Turner und M.I.Al-Jobouri, J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962)
508) D.W.Turner und M.I.Al-Jobouri, J. Chem. Soc. 1963, 5141
509) G.Granozzi, D.Ajo und I.Fragala, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 267 (1980)
510) T.Koopmans, Physica 1, 104 (1933)
511) M.J.S.Dewar und W.Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)
512) M.J.S.Dewar und W.Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977)
513) L.Asbrink, C.Fridh und E.Lindholm, Chem. Phys. Lett. 52, 63 (1977)
514) L.Asbrink, C.Fridh und E.Lindholm, Chem. Phys. Lett. 52, 69 (1977)
515) L.Asbrink, C.Fridh und E.Lindholm, Chem. Phys. Lett. 52, 72 (1977)
516) L.Asbrink, C.Fridh, E.Lindholm und S.DeBrujn, Chem. Phys. Lett. 66, 411 (1979)
517) W.J.Hehre, R.F.Stewart und J.A.Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969)
518) W.J.Hehre, R.Ditchfield, R.F.Stewart und J.A.Pople, J. Chem. Phys. 52, 2769 (1970)
519) A.P.Cox, L.F.Thomas und J.Sheridan, Nature (London) 181, 1000 (1958)
520) J.Berkowitz und S.Wexler, J. Chem. Phys. 37, 1476 (1962)
521) G.S.Paulett und R.Ettinger, J. Chem. Phys. 39, 825 (1963)
522) G.S.Paulett und R.Ettinger, J. Chem. Phys. 39, 3534 (1963)
523) J.P.Bastide und J.P.Maier, Chem. Phys. 12, 177 (1976)
524) E.Heilbronner und H.-D.Martin, Chem. Ber. 106, 3376 (1973)
525) J.Bastide,T.Kubola und J.P.Maier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 307 (1976)

526) G.Imorta, R.Modelli und S.Torrani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 359 (1980)
527) G.Kleefeld, Dissertation Düsseldorf 1986
528) A.J.Owen, Tetrahedron 14, 237 (1961)
529) R.Hoffmann, Tetrahedron 22, 539 (1966)
530) M.Martin, J.Menendez und J.M.Figuera, Rev. Roum. Chim. 21, 31 (1976)
531) H.M.Niemeyer, Helv. Chim. Acta 59, 1133 (1976)
532) P.G.Benedetti, C.DeMicheli, R.Gandolfi, P.Gariboldi und A.Rastelli, J. Org. Chem. 45, 3646 (1980)
533) G.Leroy und M.Sana, Theor. Chim. Acta 33, 329 (1974)
534) J.B.Moffat, J. Phys. Chem. 82, 1083 (1978)
535) P.Gesche, F.Klinger, W.Müller, J.Streith, H.Strub und R.Sustmann, Chem. Ber. 118, 4182 (1985)
536) T.H.Tulip, P.W.R.Corfield und J.A.Ibers, Acta Cryst. B34, 1549 (1978)
537) E.B.Fleischer, N.Sung und S.Hawkinson, J.Phys. Chem. 72, 4311 (1968)
538) K.G.Gustav und M.Bölke, Z. phys. Chem. (Leipzig) 265, 188 (1984)
539) K.G.Gustav und M.Bölke, Z. phys. Chem. (Leipzig) 263, 637 (1982)
540) H.Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York 1967
541) E.D.Schmid und R.D.Topsom, J. Raman Spectrosc. 14, 191 (1983)
542) L.Treschanke,und P.Rademacher, J. Mol. Struct. (Theochem) 122, 35 (1985)
543) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.H.Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975)
544) B.Bak, J.J.Led, L.Nygaard, J. Rastrup-Andersen und S.O. Soerensen, J. Mol. Struct. 3, 369 (1969)

545) R.Huisgen, P.H.J.Ooms, M.Mingin und N.L.Allinger, J. Am. Chem. Soc. 102, 3951
546) R.Huisgen, Pure Appl. Chem. 53, 171 (1981)
547) H.Lehmkule und D.Reinehr, J. Organomet. Chem. 57, 29 (1973)
548) E.J.Corey, M.Shikbasaki, K.C.Nicolau und B.Samuelson, Tetrahedron Lett. 1976, 737
549) H.G.Richey und C.W.Wilkins, J. Org. Chem. 45, 5027 (1980)
550) H.G.Richey, C.W.Wilkins und R.M.Bension, J. Org. Chem. 45, 5042 (1980)
551) F.Freeman, Chem. Rev. 75, 439 (1975)
552) T.T.Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 104, 3145 (1982)
553) D.I.Davies und M.J.Parrott, Tetrahedron Lett. 1972, 2719
554) H.C.Brown, J.H.Kawakami und K.-T.Liu, J. Am. Chem. Soc. 95, 2209 (1973)
555) A.A.Pinkerton, D.Schwarzenbach, J.H.Stibbard, P.-A.Carrupt und P.Vogel, J. Am. Chem. Soc. 103, 2095 (1981)
556) W.H.Watson, J.Galloy, P.D.Bartlett und A.A.M.Roof, J. Am. Chem. Soc. 103, 2022 (1981)
557) L.A.Paquette, R.V.C.Carr, P.Charumilind und J.F.Blount, J. Org. Chem. 45, 4922 (1980)
558) M.J.Cardillo und S.H.Bauer, J. Am. Chem. Soc. 92, 2400 (1970)
559) G.A.Jeffrey, J.R.Ruble, R.K.McMullan, D.J.Defrels, J.Binkley und J.A.Pople, Acta Cryst. B36, 2292 (1980)
560) H.C. Brown, Chem. Br. 2, 199 (1966)
561) P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 89, 701 (1967)
562) L.Radom, J.A.Pople und W.L.Mock, Tetrahedron Lett. 1972, 479
563) H.-U.Wagner, G.Szeimies, J.Ghandrasekhar, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople und J.A.Binkley, J. Am. Chem. Soc. 100, 1210 (1978)
564) S.Inagaki, H.Fujimoto und K.Fukui, J. Am. Chem. Soc. 98, 4054 (1976)

565) C.L.Liotta, Tetrahedron Lett. 1975, 519
566) C.L.Liotta, Tetrahedron Lett. 1975, 523
567) E.M.Burgess und C.L.Liotta, J. Org. Chem. 46, 1703 (1981)
568) S.Ito und A.Kakehi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 1869 (1982)
569) P.H.Mazzochi, B.Stahly, J.Dodd, N.G.Rondan, N.L.Domelsmith, M.D.Rozeboom, P.Caramella und K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc. 102, 6482 (1980)
570) G.Wipff und K.Morokuma, Chem. Phys. Lett. 74, 400 (1980)
571) G.Wipff und M.Morokuma, Tetrahedron Lett. 21, 4446 (1980)
572) O.Ermer, Tetrahedron 30, 3103 (1974)
573) U.Burkert, Angew. Chem. 93, 602 (1981)
574) K.N.Houk, N.G.Rondan, F.K.Brown, W.L.Jorgensen, J.D.Madura und D.C.Spellmeyer, J. Am. Chem. Soc. 105, 5980 (1983)
575) M.D.Newton, W.A.Lathan, W.J.Hehre und J.A.Pople, J. Chem. Phys. 52, 4064 (1970)
576) J.S.Binkley, J.A.Pople und W.J.Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102, 939 (1980)
577) E.E.Burnell und P.Diehl, Can. J. Chem. 50, 3566 (1972)
578) J.W.Emsley und J.L.Lindon, Mol. Phys. 29, 531 (1975)
579) K.C.Cole und D.F.R.Gilson, J. Mol. Struct. 82, 71 (1982)
580) J.P.Lowe, J. Am. Chem. Soc. 92, 3799 (1970)
581) T.K.Brunck und F.Weinhold, J. Am. Chem. Soc. 101, 1700 (1979)
582) P.G.Gassman, K.T.Mansfield und T.J.Murphy, J. Am. Chem. Soc. 91, 1684 (1969)
583) W.Adam, A.Beinhauer, O.DeLucchi und R.J.Rosenthal, Tetrahedron Lett. 24, 5727 (1983)
584) F.Carnovale, T.-H.Gan, J.B.Peel und A.B.Holmes, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 991
585) G.Bieri, E.Heilbronner, T.Kobayashi, M.J.Goldstein, R.S.Leight und M.S.Lipton, Helv. Chim. Acta 59, 2657 (1976)
586) A.E.Howard und S.W.Staley, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 263, 183 (1984)

587) P.Bischof und E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970)
588) R.A.Aitken, I.Gosney, H.Farries, M.H.Palmer, I.Simpson, J.I.G.Cadogan und E.J.Tinley, Tetrahedron 41, 1329 (1985)
589) M.B.Robin, R.R.Hart und N.A.Kuebler, J. Am. Chem. Soc. 89, 1564 (1967)
590) L.Treschanke und P.Rademacher, J. Mol. Struct. (Theochem), 122, 47 (1985)
591) M.V.Andreocci, F.A.Devillanova, C.Furlani, G.Mattogno, G.Verani und R.Zanoni, J. Mol. Struct. 69, 151 (1980)
592) D.A.Sweigart und D.W.Turner, J. Am. Chem. Soc. 94, 5592 (1972)
593) J.L.Meeks, H.J.Maria, P.Brint und S.P.McGlynn, Chem. Rev. 75, 603 (1975)
594) M.Jinno, I.Watanabe, Y.Yokoyama und S.Ikeda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 597 (1977)
595) P.C.Martino, P.B.Shevlin und S.D.Worley, Chem. Phys. Lett. 68, 237 (1979)
596) V.Eck, C.Müller, R.Schulz, A.Schweig und H.Vermeer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 17, 67 (1979)
597) R.S.Mulliken, C.A.Rieke, D.Orloff und H.Orloff, J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)
598) A.Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J.Wiley, New York 1961
599) L.F.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. 1, S. 191, J.Wiley, New York 1967
600) H.Höchstetter, Private Mitteilung Düsseldorf, 1985
601) M.Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959)
602) M.Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2880 (1963)
603) K.G.Pachler, Tetrahedron 27, 187 (1970)
604) H.Günther, NMR-Spektroskopie, 2.Aufl. G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1985
605) A.Gamba und R.Mondelli, Tetrahedron Lett. 1971, 2133

606) R.Mondelli und A.Gamba, Org. Magn. Reson. 5, 101 (1973)
607) R.Wasylishen und T.Schaefer, Can. J. Chem. 51, 961 (1973)
608) R.U.Lemieux, T.L.Nagabhushan und B.Paul, Can. J. Chem. 50, 773 (1972)
609) J.A.Schwarz und A.S.Perlin, Can. J. Chem. 50, 3667 (1972)
610) V.A.Chertkov und N.M.Sergeev, J. Am. Chem. Soc. 99, 6750 (1977)
611) R.Aydin, J.-P.Loux und H.Günther, Angew. Chem. 94, 451 (1982)
612) N.Rieber und H.Böhm, J. Heterocycl. Chem. 18, 1 (1981)
613) R.J.Rawson und I.T.Harrison, J. Org. Chem. 35, 2057 (1970)
614) J.Kottwitz und H.Vorbrüggen, Synthesis 1975, 636
615) W.R.Roth und M.Martin, Liebigs Ann. Chem. 702, 1 (1966)
616) M.Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975)
617) M.Hesse, H.Maier und B.Zeeh, Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1979
618) H.Meier und K.-P.Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977)
619) W.Adam und O.DeLucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980)
620) P.D.Bartlett und N.A.Porter, J. Am. Chem. Soc. 90, 5317 (1968)
621) P.B.Devan und T.Uyehara, J. Am. Chem. Soc. 98, 1262 (1976)
622) P.B.Devan und T.Uyehara, J. Am. Chem. Soc. 98, 2004 (1976)
623) R.Criegee und A.Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957)
624) D.H.White, P.B.Condit und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 1348 (1972)
625) R.A.Keppel und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 1350 (1972)
626) T.H.Kinstle, R.L.Welch und R.W.Exley, J. Am. Chem. Soc. 89, 3660 (1967)

627) P.G.Gassman und K.T.Mansfield, J. Org. Chem. 32, 915 (1967)
628) F.G.Klärner und V.Glock, Angew. Chem. 96, 78 (1984)
629) J.A.Berson und S.S.Olin, J. Am. Chem. Soc. 91, 777 (1969)
630) J.A.Berson und S.S.Olin, J. Am. Chem. Soc. 92, 1086 (1970)
631) N.Rieber, J.Alberts, J.A.Lipsky und D.M.Lemal, J. Am. Chem. Soc. 91, 5668 (1969)
632) E.L.Allred und J.C.Hinshaw, Chem. Commun. 1969, 1021
633) E.L.Allred und J.C.Hinshaw, Tetrahedron Lett. 1972, 387
634) C.Wentrup, Reaktive Zwischenstufen, Bd. 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979
635) S.G.Cohen und R.Zand, J. Am. Chem. Soc. 84, 586 (1962)
636) E.Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 2640 (1888)
637) T.C.Clarke, L.A.Wendling und R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 2740 (1977)
638) B.H.Al-Sader und R.J.Crawford, Can. J. Chem. 46, 3302 (1968)
639) W.R.Roth und M.Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 4695
640) R.J.Crawford und M.Ohno, Can. J. Chem. 52, 3134 (1974)
641) A.Mishra und R.J.Crawford, Can. J. Chem. 47, 1515 (1969)
642) M.J.Begley, F.M.Dean, L.E.Houghten, R.S.Johnson und K.B.Park, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 461
643) K.Mackenzie in S.Patai (Ed.), The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 1, John Wiley, New York 1975
644) P.G.Gassman und W.T.Greenlee, J. Am. Chem. Soc. 95, 980 (1973)
645) M.Franck-Neumann und C.Buchecker, Tetrahedron Lett. 1969, 2659
646) M.Schneider und B.Csacsko, Angew. Chem. 89, 905 (1977)

647) D.F.Eaton, R.G.Bergman und G.S.Hammond, J. Am. Chem. Soc. 94, 1351 (1972)
648) H.E.Zimmerman, D.P.Wertheman und K.S.Kamm, J. Am. Chem. Soc. 96, 439 (1974)
649) H.E.Zimmerman und R.D.Little, J. Am. Chem. Soc. 96, 5143 (1974)
650) H.E.Zimmerman, R.J.Boettcher, N.E.Buehler und G.E.Keck, J. Am. Chem. Soc. 97, 5635 (1975)
651) R.J.Crawford und D.M.Cameron, Can. J. Chem. 45, 691 (1967)
652) M.J.S.Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969
653) K.B.Wiberg und D.E.Barth, J. Am. Chem. Soc. 91, 5124 (1969)
654) H.Fritz, T.Winkler, A.M.Braun und C.Decker, Helv. Chim. Acta 61, 661 (1978)
655) H.Rau, Angew. Chem. 85, 248 (1973)
656) H.Bock, G.Rudolph, E.Baltin und J.Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965)
657) M.J.Mirbach, K.C.Lin, M.F.Mirbach, W.R.Cherry, N.J.Turro und P.S.Engel, J. Am. Chem. Soc. 100, 5122 (1978)
658) R.J.Drewer in P.S.Patai (Ed.), The Chemistry of the Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 2, John Wiley, New York 1975
659) M.Franck-Neumann, P.Geoffroy und J.J.Lohmann, Tetrahedron Lett. 24, 1775 (1975)
660) M.Franck-Neumann und C.Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. 21, 671 (1980)
661) M.Franck-Neumann, D.Martina und C.Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. 1975, 1763
662) M.H.Chang und D.A.Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 104, 2333 (1982)
663) W.Lwowski, Nitrenes, Interscience, New York 1970

664) Y.Nishizawa, T.Miyshi und T.Mukai, J. Am. Chem. Soc. 102, 1176 (1980)
665) Z.Miyashi, Y.Fujii, Y.Nishizawa und T.Mukai, J. Am. Chem. Soc. 103, 725 (1981)
666) A.Padwa und H.Ku, Tetrahedron Lett. 21, 1009 (1980)
667) A.Padwa und A.Rodriguez, Tetrahedron Lett. 22, 187 (1981)
668) A.Padwa, A.Rodriguez, M.Tohidi und T.Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 105, 933 (1983)
669) W.Adam und K.Hannemann, J. Am. Chem. Soc. 105, 714 (1983)
670) J.R.Lambert und A.R.Vagenas, Org. Magn. Reson. 17, 270 (1981)
671) Y.Shvo in S.Patai (Ed.), The Chemistry of the Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 2, John Wiley, New York 1975
672) M.E.Landis, J.C.Mitchell und D.L.Offen, J. Org. Chem. 46, 501 (1981)
673) H.Shanan-Atidi und K.H.Bar-Eli, J. Phys. Chem. 74, 961 (1970)
674) D.Kost, E.H.Carlson und M.Raban, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 656
675) L.A.Paquette und M.Leichter, J. Am. Chem. Soc. 92, 1765 (1970)
676) L.A.Paquette und M.Leichter, J. Am. Chem. Soc. 93, 4922 (1971)
677) J.A.Paquette und M.Leichter, J. Am. Chem. Soc. 93, 5128 (1971)
678) L.A.Paquette und M.Leichter, J. Org. Chem. 39, 461 (1974)
679) R.Grée, H.Park und L.A.Paquette, J. Am. Chem. Soc. 102, 4397 (1980)
680) J.R.Peyser und T.W.Flechtner, J. Org. Chem. 41, 2028 (1976)
681) R.Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907
682) H.Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173

683) J.A.Hirsch, R.L.Augustine, G.Koletar und H.G.Wolf, J. Org. Chem. 40, 3547 (1975)
684) B.M.Pinto, W.A.Szarek und T.B.Grindley, Org. Magn. Reson. 22, 676 (1984)
685) R.R.Fraser, J.-L.Rouston und J.R.Mahajan, Can. J. Chem. 57, 2238 (1979)
686) M.L.Martin, F.Mabon und M.Trierweller, J. Phys. Chem. 85, 76 (1981)
687) M.R.Stone und I.M.Mills, Mol. Phys. 18, 631 (1970)
688) L.A.Carreira und R.C.Lord, J. Chem. Phys. 51, 2735 (1969)
689) J.M.Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970)
690) B.R.Friedman, J.P.Chauvel und N.S.True, J. Am. Chem. Soc. 106, 7638 (1984)
691) R.E.Carter, T.Drakenberg und N.-A.Bergman, J. Am. Chem. Soc. 97, 6990 (1975)
692) F.A.L.Anet und J.M.Osyany, J. Am. Chem. Soc. 89, 352 (1967)
693) M.Oki und H.Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 3148 (1971)
694) O.Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, G.Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1975
695) M.Oki und H.Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 2558 (1970)
696) V.S.Mastryukov, O.V.Dorofeeva und L.V.Vilkov, J. Mol. Struct. 34, 99 (1976)
697) P.Scheiber, Org. Magn. Reson. 13, 157 (1980)
698) M. Müller, Diplomarbeit Universität Düsseldorf, 1985
699) L.M.Jackman und F.A.Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975
700) J.Sandström, Dynamic NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1982
701) W.E.Stewart und T.H.Siddall, Chem. Rev. 70, 517 (1970)

702) M.T.Rogers und J.C.Woodbrey, J. Phys. Chem. 66, 540 (1962)
703) T.M.Valega, J. Org. Chem. 31, 1150 (1966)
704) B.J.Price, R.V.Smallman und I.O.Sutherland, Chem. Commun. 1966, 319
705) E.H.White, M.C.Chen und L.A.Dolak, J. Org. Chem. 31, 3038 (1966)
706) E.Lustig, W.R.Benson und N.Duy, J. Org. Chem. 32, 851 (1967)
707) S.v.d.Werf und J.B.F.N.Engberts, Tetrahedron Lett. 1968, 3311
708) C.H.Bushweller und M.A.Tobias, Tetrahedron Lett. 1968, 595
709) V.Macháček und M.Vecera, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 37, 2928 (1972)
710) E.Kleinpeter, R.Widera und M.Mühlstädt, Z. Chem. 17, 267 (1976)
711) E.Kleinpeter, M.Kretschmer, R.Borsdorf, R.Widera und M.Mühlstädt, J. f. prakt. Chem. 322, 793 (1980)
712) F.Johnson, Chem. Rev. 68, 375 (1968)
713) H.E.Zimmermann und H.Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 92, 2015 (1970)
714) H.D.Wodsworth, J. Org. Chem. 32, 1184 (1967)
715) E.Räth, Liebigs Ann. Chem. 489, 107 (1933)
716) S.D.Andrews, A.C.Day, P.Raymond und M.C.Whiting, Org. Synth. 50, 27
717) L.I.Smith und K.L.Konrad, Org. Synth., Coll. Vol. III, 350
718) A.Schönberg, W.I.Awad und N.Latif, J. Chem. Soc. 1951, 1368

LEBENSLAUF

Personalien

Name	Heinz-Peter Wingen
Geburtstag und -ort	10. November 1951 in Krefeld-Uerdingen
Familienstand	Verheiratet seit April 1976 mit Frau Dr. Ute Wingen, geb. Wesche

Schulbildung

1958 - 1963	Volksschule Krefeld-Uerdingen
1963 - 1972	Gymnasium Fabritianum Krefeld-Uerdingen

Wehrdienst

1972 - 1974	Wehrdienst als Soldat auf Zeit; Reserveoffizierslaufbahn; Beförderung zum Leutnant d. Res. im April 1974
1975 - 1986	Teilnahme an mehreren Wehrübungen und Lehrgängen der Bundeswehr; Beförderung zum Oberleutnant d. Res. im Januar 1983

Studium

1974 - 1980	Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf; mündliche Diplomprüfung im Februar 1980
1980 - 1981	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. L. Birkofer
1981	Beginn der Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. H.-D. Martin

Praktische Tätigkeiten

1978 - 1981	Studentische Hilfskraft
1981 - 1986	Wissenschaftlicher Angestellter der Universität Düsseldorf